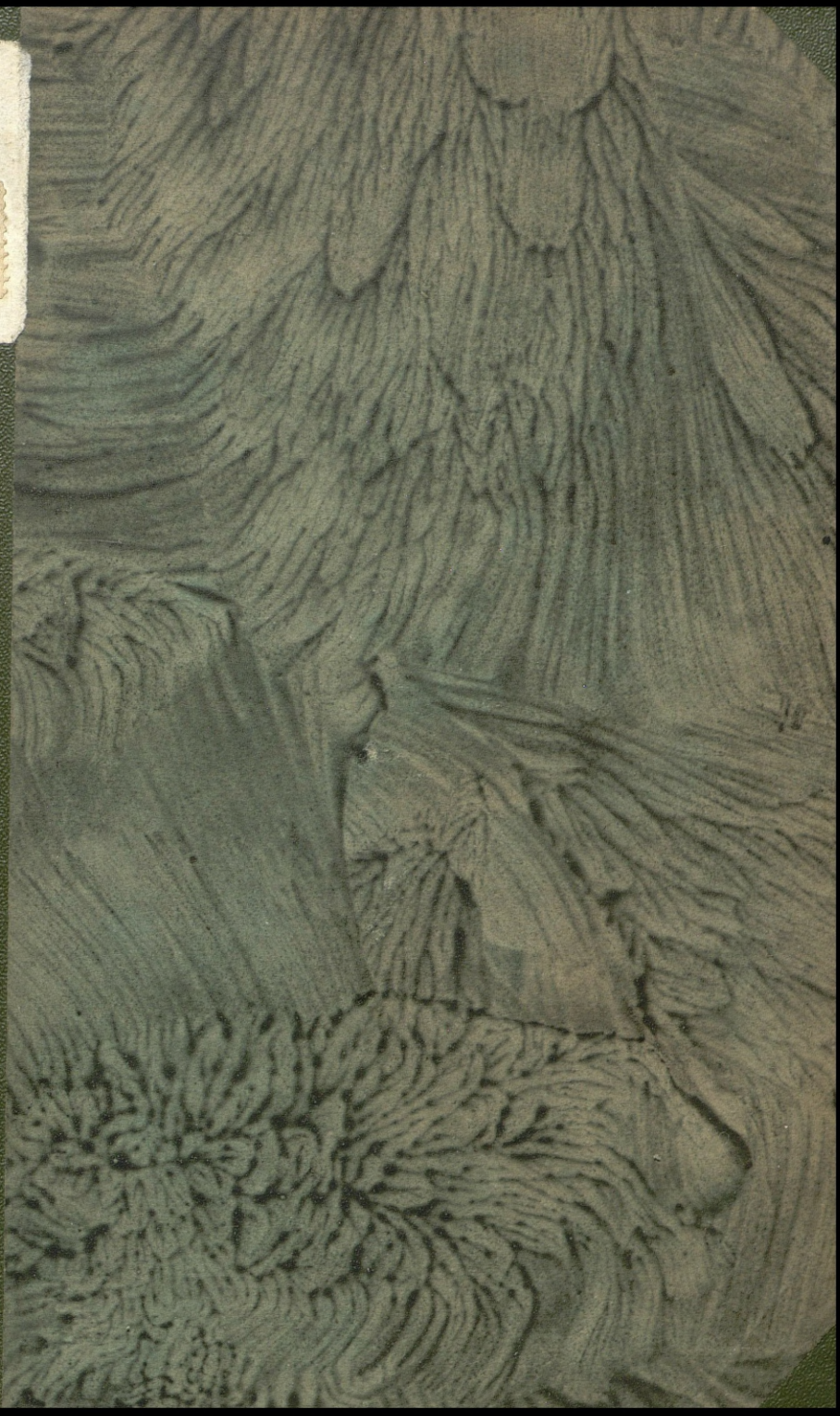

Inches
Centimetres
Colour Chart #13
Blue
Cyan
Green
Yellow
Red
Magenta
White
3/Color
Black
DANES-PICTA.COM
R
G
B
WH
GR
BL
Grey Scale #13
C
M
Y
K
A
1
2
3
4
5
6
M
8
9
10
11
12
13
14
15
B
17
18
19
266

I CERSK
wego
IE
266



258

Inż. PAUL VÉROLA

MATERJAŁY WYBUCHOWE

ZASADY TEORETYCZNE I FABRYKACJA

Z oryginału francuskiego
przełożyli
oraz rozdziałem dodatkowym
O WYTWÓRCZOŚCI I SPOŻYCIU MATERJAŁÓW WYBUCHOWYCH W POLSCE
opatrzyli
Dr. St. HEMPEL i Inż. M. KLONOWSKI

Z PRZEDMOWĄ
Inż. T. ŚLIWIŃSKIEGO

WARSZAWA 1924
WOJSKOWY INSTYTUT NAUKOWO-WYDAWNICZY

355.32(1)
9925
KSIĄŻNICA OFICERSKA
Szpital Okręgowy
250
BIBLIOTEKA
HIST.-WOJSK.
Biblioteka Akad. Polit.
29570/1
im. P.

Zakłady Graficzne Pracowników Drukarskich
Warszawa, Nowolipie 11. Telefon № 242-40.

PRZEDMOWA DO WYDANIA POLSKIEGO.

Samoistne polskie organizacje wojskowe powstawały w czasie ubiegłej wojny wszędzie tam, gdzie tylko skupiali się polacy i, idąc za wzorem pierwszego Twórcy legjonów, wysyłały na ten czy na inny front naprędce zorganizowane oddziały. Ten pęd do tworzenia samodzielnych formacyj wojskowych na gruncie rodzimym, czy we Francji, w Rosji, czy Ameryce, świadczył o głębokiem zrozumieniu wartości zorganizowanej siły fizycznej, wpłynął na poczucie mocy w całym narodzie i sprawił, że w chwili dogodnej do rozbrojenia najeźdźców — okupantów, pomimo, iż nie mieliśmy oficjalnych wojsk, uwolniliśmy się w tak niesłychanie szybki sposób z półtora wiekowej niewoli. Ten pęd do utworzenia siły zbrojnej uczynił to jeszcze, że nasze wojsko w zespole zorganizowanych wartości, które naród polski od listopada 1918 roku stworzył, było najlepszym tworem. Genjusz narodu zespolił się jakby w całości, dla wielkiego dzieła jakiem było stworzenie wojska polskiego i zniewolił inne konieczności państwowe do podporządkowania się wymaganiom chwili.

Wartość jednak naszej siły militarnej nie może opierać się wyłącznie na bataljonach i dywizjach. Liczeb-

ność i wyćwiczenie wojsk stanowi tylko połowę siły militarnej. Obok siły, jaką przedstawiają zorganizowane oddziały, potrzebne są równorzędne środki, czyli zaopatrzenie w sprzęt wojenny i amunicję.

Dla tych więc środków równolegle, jak potrzebne są organizacje mobilizacyjne, konieczna jest gotowość rodzimego przemysłu oraz należyte przygotowanie fachowców, którzy zdolni by byli pokierować wytwórczością rodzimą w sposób najbardziej odpowiedni, którzy potrafili by przystosować wytwórczość naszych fabryk do najistotniejszych potrzeb armii walczących.

Należyte zaopatrzenie wojska w razie wojny w materjały wybuchowe, amunicję, broń i wszelki sprzęt wojenny niesłychanie potęguje siły odporne narodu, pozwala użyć daleko większe ilości wojska i dla żołnierza będącego na froncie stanowi czynnik moralny pierwszorzędnego znaczenia.

Jedną z najtrudniejszych gałęzi produkcji wojennej jest fabrykacja materjałów wybuchowych. Jest ona nietylko dla tego zawiłą, że przechodzi przez wiele szczebli materjałów pomocniczych, surowców i półproduktów, ale jest ona nam, polakom, przedewszystkiem obcą, gdyż polaków do niej nie dopuszczano, a na ziemiach polskich produkcja eksplozywów wogóle była zabronioną.

Nie umiemy wytwarzać prochu i materjałów kruszących, a brak inicjatywy w kierunku stworzenia własnych fabryk tego rodzaju jest wynikiem nieznajomości tej gałęzi produkcji chemicznej.

Produkcja materjałów wybuchowych wymaga, z jednej strony, wysokiej czystości półproduktów do fabrykacji używanych, z drugiej znów strony—ścisłego przestrzegania tych warunków fizykalnych, które towarzyszą

przebiegowi reakcji chemicznej przy wytwarzaniu ciała o charakterze wybuchowym.

Odchylenie się w jednym czy drugim wypadku dawać może, nietylko objawy ujemne w znaczeniu wydatku ostatecznego produktu, ale spowodować może nieszczęśliwe wypadki, unicestwiające, poza tą ilością materjałów, która do reakcji była użytą, i całą instalację, wraz z personelem i budynkami. Dla tego też przy produkcji materjałów wybychowych dokładność wykonania przepisów fabrykacji musi być zachowana z całą ścisłością. Z drugiej jednak strony, nie zawsze się ma do czynienia z jednolitymi surowcami czy półproduktami. Fabrykacja materjałów wybuchowych, ze względu na trudność dowozu typowych surowców, wymaga przystosowania do tego materjału zbliżonego, który w kraju znajduje się pod ręką. Wymaga więc produkcja materjałów wybuchowych nietylko ścisłych wykonawców, ale i chemików, zdolnych samodzielnie opracowywać w laboratorjach nowe metody fabrykacji, a więc ludzi o pewnej wyższej orjentacji chemicznej i inteligencji technicznej, mocą której, kierujący zakładami chemicy mogliby zaimprowizować konieczną produkcję. Dotyczy to produkcji materjałów wybuchowych w Polce jako produkcji nowej, dotyczy też i dla tego, że posiadamy znaczną ilość surowców, z których możemy otrzymywać materjały wyjściowe, niezbędne dla fabrykacji eksplozywów.

Konieczność wytwarzania materjałów wybuchowych ze względu na naszą samodzielność państwową jest rzeczą nieodzowną, a nasze położenie geograficzne i doświadczenie z 1920 roku wskazują, że w razie wojny pod względem zaopatrzenia liczyć możemy tylko na własne siły.

Umiejętność wytwarzania materjałów wybuchowych jest jednym z nieodzownych czynników w łańcuchu tych zadań, które stanowią o obronie państwa. Niestety, świadomość tego nie przeniknęła do dziś dnia tych wszystkich, którzy na wypadek wojny zmuszeni będą wytwarzać, świadomość tego nie przyświeca tym, którzy decydują ostatecznie o wyposażeniu wojska. Brak odpowiednich katedr naukowych, brak laboratorjów i instytucyj dla należytego wyszkolenia chemików jest jednym z najbardziej rażących przykładów.

Dziełko inż. Paula Véroli w polskim wydaniu jest pierwszym poważniejszym krokiem w kierunku zaznajomienia się szerszego ogółu naszych chemików z produkcją eksplozywów, może też służyć jako podręcznik dla młodzieży politechnicznej. Napisane zwięźle, podaje najważniejsze zasady teoretyczne oraz przepisy fabrykacji. Nie wyczerpuje ono wszystkich sposobów fabrykacji każdego z materjałów wybuchowych lecz podaje sposoby fabrykacji najbardziej stosowane w czasie ubiegłej wojny.

Wiele w zakresie wiadomości militarnych zaczerpnęliśmy z Francji, więc i to dziełko, przełożone na język polski, stanowić będzie jeden z tych kamieni węgielnych, na których, z pomocą naszych sympatycznych sprzymierzeńców, budujemy naszą siłę obronną.

T. Śliwiński.

PRZEDMOWA DO WYDANIA FRANCUSKIEGO.

Do końca ubiegłego stulecia istniał tylko jeden materjał wybuchowy: proch czarny. Jego fabrykacja, ulepszana w ciągu wieków, doszła do takiej doskonałości, że środek ten dawał się stosować do rozlicznych celów.

Prochownie składały się w owych czasach z kompletu budynków, rozrzuconych na brzegu rzeki i liczyły co najwyżej kilkuset robotników, oddanych żmudnej i drobiazgowej pracy.

Chemja, rozszerzając stopniowo horyzonty wszystkich przemysłów, zmieniła zasadniczo wytwórczość środków wybuchowych.

We Francji zmiana była z początku zaledwie dostrzegalną. Małe instalacje do nowych fabrykacji mieściły się jako tako w starych oddziałach; jeżeli zaś nowy oddział powstawał niekiedy, to stara prochownia zachowywała mimo wszystko swój archaiczny i malowniczy wygląd.

Rozpoczyna się wielka wojna; trzeba produkować natychmiast w tysiącach tonn to, co było wytwarzane dotychczas w tysiącach kilogramów; wszędzie powstają fabryki, pokrywają ziemię lasem kominów i zużywają

okoliczne źródła wody, węgla i energji elektrycznej. Są to wielkie organizmy przemysłowe, zaopatrywane przez najodleglejsze kraje w surowce i grupujące w gorączkowej pracy tysiące robotników.

W niniejszej książce nie jesteśmy w stanie opisać drobiazgowo wszystkich szczegółów nowoczesnych fabryk materjałów wybuchowych; postaramy się jedynie scharakteryzować produkowane tam fabrykaty i wykazać ścisłą ich łączność ze współczesnemi gałęziami przemysłu, ze względu na używane w tym wypadku surowce oraz ogólne metody produkcji; damy wreszcie ogólne zasady fabrykacji materjałów wybuchowych, wiążące współczesne, skomplikowane wytwory działalności ludzkiej ze skromnemi prochowniami czasów minionych.

Cel nasz będzie osiągnięty, jeżeli czytelnik zrozumie, jaki genjusz improwizacji, jaki wysiłek metodyczny i wytrwały musiała wykazać rasa francuska, aby w kraju, gdzie przemysł chemiczny zaledwie wegetował, zjawiły się naraz podstawowe organy naszej działalności wojennej.

ROZDZIAŁ I.

Określenie i skład materjałów wybuchowych.

Określenie. Materjałem wybuchowym przyjęto nazywać ciało, które, ulegając rozkładowi, przesuwa gwałtownie otaczające przedmioty. Działanie materjału wybuchowego jest wynikiem znacznego wzrostu jego objętości w chwili wybuchu, wtedy on bowiem przechodzi nagle ze stanu stałego lub ciekłego w stan gazowy, wywierając silne ciśnienie na otaczające przedmioty. Środki wybuchowe pozostają naturalnie w równowadze cząsteczkowej bardzo niestałej, a przy eksplozji dają ciała o równowadze cząsteczkowej stałej. W myśl zasad termochemji przemianie takiej towarzyszy wydzielenie dużej ilości ciepła, które, ogrzewając powstałe gazy do wysokiej temperatury, zwiększa ogromnie ich prężność i stanowi o sile materjału wybuchowego. Dochodzimy w ten sposób do klasycznego określenia Sarrau:

„Materjałem wybuchowym nazywamy każde ciało, zdolne do nagłego przetworzenia się w gaz o wysokiej temperaturze".

Środki wybuchowe do ładowania luf broni palnej i do napełniania pocisków są produkowane w wielkich

ilościach. Zamknięte w pociskach, w chwili wystrzału znoszą nagłe uderzenie bez rozkładu i eksplodują dopiero po osiągnięciu celu, muszą przeto posiadać pewną stałość, utrudniającą zapoczątkowanie rozkładu. Wybuch ciał tych wywołujemy zapomocą drobnych ilości wrażliwszych środków wybuchowych, które należy wytwarzać i stosować z wielką ostrożnością. Stąd dwie grupy materjałów wybuchowych: 1) do ładowania i 2) detonacyjne czyli wzbudzające.

W książce tej będziemy zajmować się jedynie środkami wybuchowemi do ładowania, które dzielą się również na dwie kategorje: jedne, stosowane w lufach broni palnej do miotania pocisków, rozwijają swoje działanie z pewną powolnością i nazywają się prochami; inne, używane do rozrzucania materjałów lub do rozsadzania pocisków, ulegają rozkładowi momentalnie i całkowicie i są środkami kruszącemi. Zresztą, niema zasadniczej różnicy pomiędzy obu kategorjami: dany materjał wybuchowy, naprzykład bawełna strzelnicza, należy do jednej lub do drugiej grupy, zależnie od nadanej mu formy fizycznej.

Mówiliśmy o względnej stałości środków wybuchowych do ładowania; nie bacząc jednak na bezpieczeństwo ich użycia w zwykłych warunkach, nie należy nigdy zapominać, mając z nimi do czynienia, że środek wybuchowy, już jako taki, jest ciałem o równowadze niestałej: najmniejsza nieroztropność może spowodować jego rozkład. Obecnie zaznajomimy się ze składem chemicznym materjałów wybuchowych.

Składniki chemiczne materjałów wybuchowych. — Przy użyciu materjału wybuchowego idzie o wytworzenie wielkiej objętości gazu z równoczesnem wydziele-

niem ciepła. Zachodzi wówczas powszechnie znane zjawisko spalania. Spalanie jest przyczyną wszelkiego ogrzewania natury chemicznej i zwraca atmosferze w formie gazu pierwiastki, przyswojone przez zwierzęta i rośliny w stanie stałym lub płynnym. Z punktu widzenia chemicznego palenie polega na łączeniu się pierwiastków z tlenem. Przy spalaniu siarki lub drzewa w powietrzu, podstawową reakcją jest wiązanie się tlenu powietrza z siarką lub węglem, zawartym w drzewie. Spalania tego rodzaju wywiązują dużo ciepła i wielkie objętości gazów, brak im tylko jednej własności — szybkości — aby stały się reakcjami wybuchowemi. Dla nadania procesom palenia charakteru wybuchowego wystarczy kilka zmian, naprzykład: zamiast stopniowego zapożyczania tlenu z powietrza, weźmiemy go ciału, które oddaje tlen z łatwością, jak azotan potasu; zamiast używać drzewo, które zawiera dużo wody, przetworzymy je uprzednio na węgiel przez ogrzewanie, usuwając jednocześnie wodę; wreszcie, zmieszamy bardzo dokładnie trzy składniki — siarkę, węgiel i azotan potasowy — aby spalanie objęło szybko całą masę. Wytworzymy wtedy najdawniejszy środek wybuchowy: proch czarny.

Wszystkie zwykłe materjały wybuchowe do ładowania posługują się w ten sposób zjawiskiem palenia. W ich składzie odnajdujemy grupy chemiczne, które dostarczają tlen czyli grupy spalające i grupy przeznaczone do łączenia się z tlenem czyli grupy palne.

Łączenie grup spalających i grup palnych.

1. Można je uskutecznić środkami fizycznemi:

a) przez sproszkowanie i dokładne zmieszanie materjałów;

b) przez oblepienie: wprowadzamy wtedy do jednego ciała, uprzednio stopionego, mieszaninę innych ciał, drobnosproszkowanych. Wstrząsając ustawicznie masę przy jej tworzeniu się i stygnięciu, otrzymujemy materjał sypki, którego ziarnka są pokryte cienką powłoką stopionego składnika.

2. Można się uciec do metod chemicznych: przez odpowiednie reakcje wytworzyć cząsteczki, w których znajdowały by się jednocześnie grupy spalające i grupy palne.

3. Można wreszcie połączyć metody obu typów i domieszać naprzykład do ciała palnego pewien określony związek, który jest wybuchowym sam przez się.

W skład środków wybuchowych do ładowania wchodzą zawsze: tlen, następnie pierwiastki palne i nakoniec pierwiastki pomocnicze, mniej lub więcej nieczynne, służące głównie za wiązanie budowy molekularnej.

Pierwiastki palne materjałów wybuchowych.—Takich pierwiastków jest w użyciu tylko cztery: węgiel, wodór, siarka i glin. Węgiel występuje we wszystkich środkach wybuchowych, wodór — w większości, siarka i glin — tylko w kilku.

Łącząc się z tlenem, gram-atom węgla wytwarza produkt gazowy, tlenek węgla lub bezwodnik węglowy, wydziela się przytem odpowiednio 26 lub 94,3 kaloryj ciepła; wodór daje parę wodną i 58,3 kaloryj, siarka — bezwodnik siarkawy i 69,3 kaloryj, wreszcie glin—stały tlenek glinu i 380,2 kaloryj. Ostatnia reakcja wytwarza olbrzymie ilości ciepła, lecz nie daje gazów, przeto powinny jej towarzyszyć inne reakcje, z nieodzownem wydzieleniem produktów gazowych.

Pierwiastki pomocnicze nieczynne i pierwiastki spalające.

1. *Azot.* — Najważniejszym pierwiastkiem nieczynnym jest azot, który zawdzięcza swoje doniosłe znaczenie własności wiązania się z wodorem na amoniak NH_3 oraz z tlenem na czterotlenek N_2O_4 i na kwas azotowy HNO_3. Powstawaniu powyższych związków towarzyszy pochłanianie ciepła, względnie, co najwyżej, słabe wydzielanie ciepła. Z tego wynika, iż tlen czterotlenku azotu spalając węgiel daje niemal tyleż ciepła, co tlen wolny, nie związany z azotem. Wolny tlen nie nadaje się do użycia przy produkcji materjałów wybuchowych, gdyż zajmuje duże objętości, zaś czterotlenek azotu, oziębiony poniżej 22^0, jest cieczą, przedstawia więc tlen skondensowany. Kwas azotowy, związek ciekły w zwykłych temperaturach, jest również potężnym źródłem tlenu. Amoniak, który tworzy sole stałe, pozwala kondensować wodór w stanie stałym.

Azot posiada jeszcze inną cechę dodatnią: w wysokich temperaturach, osiąganych przy rozkładzie środków wybuchowych, azot wydziela się całkowicie z każdego związku i zwiększa znacznie utworzoną objętość gazów, gdyż jego ciężar atomowy, przeto i gęstość, są małe.

2. *Chlor.* — Drugim pierwiastkiem pomocniczym często używanym jest chlor. Chlor tworzy, pochłaniając ciepło, dwa związki, zdolne do wydzielania dużych ilości tlenu: kwas chlorowy $HClO_3$ i nadchlorowy $HClO_4$.

Czterotlenek azotu znalazł zastosowanie jedynie w panklastytach Turpin'a. Są to mieszaniny płynnego czterotlenku z cieczami palnemi, jak nitrobenzol, dwusiarczek węgla lub benzyna, mieszaniny o wielkiej sile wybuchowej, bardzo czułe na uderzenie

jeden ze składników, czterotlenek, wrze przy 22°. Łatwo zrozumieć, że użycie powyższych środków wybuchowych w lufach armatnich jest zupełnie niemożliwe. Dały się one stosować jedynie w bombach lotniczych.

Kwas chlorowy i nadchlorowy są nader niestałe i mogą być otrzymane tylko w stanie silnego rozcieńczenia. Kwas azotowy, środek bardzo energiczny, atakuje gwałtownie większość zwykłych metali. Z tych rozlicznych powodów niepodobna stosować powyższych ciał jako takich.

Pierwszym sposobem obejścia trudności jest związanie $HClO_3$ i $HClO_4$ z zasadami i użycie nie wolnych kwasów, lecz ich soli, w szczególności soli potasu, sodu i amonu. Jest to jedyne rozwiązanie, przyjęte dla kwasu chlorowego i nadchlorowego, używanych wyłącznie w formie chloranów i nadchloranów.

3. *Zasady.* — Sód i potas są to ostatnie często stosowane pierwiastki pomocnicze nieczynne. Użycie ich zasad jest połączone z poważnemi niedogodnościami: podczas rozkładu materjału wybuchowego zasady łączą się z grupami kwasowemi, utworzonemi przez utlenienie składników palnych, i dają sole nielotne, naprzykład węglany lub siarczany, unicestwiając w ten sposób objętości gazowe, na które można było liczyć ze względu na utlenienie węgla lub siarki.

Sole amonowe.—Niedogodności powyższe nie istnieją w wypadku soli amonowych, nie zawierających metalicznego pierwiastka pomocniczego. To tłumaczy rozwój zastosowania soli amonowych przy fabrykacji wojennych środków wybuchowych.

Rozkład azotanu amonowego zachodzi według schematycznego wzoru:

$$NH_4NO_3 = N_2 + 2H_2O + O + 30{,}7 \text{ kal.}$$

Jest rzeczą jasną, że mieszając sól tę z odpowiedniemi ciałami palnemi, można dostatecznie podnieść

ciepło rozkładu mieszaniny, aby otrzymać potężny środek wybuchowy.

Zastosowanie kwasu azotowego. — Specjalne własności kwasu azotowego dają drugie rozwiązanie, bardzo doniosłe w swych skutkach. Łącząc kwas z materjałem palnym, możemy zgrupować w tej samej cząsteczce jednocześnie składnik spalający i składnik palny. Wytwarzamy w ten sposób ciała wybuchowe, będące przytem określonemi związkami chemicznemi. Liczne związki chemji organicznej zawierają atomy wodoru wrażliwe szczególnie na działanie kwasu azotowego. Jeżeli ciała te oznaczymy symbolem R — H, ujawniającym obecność interesującego nas wodoru, to następujące równanie wyrazi działanie kwasu azotowego:

$$R - H + HNO^3 = R - NO_2 + H_2O.$$

Zasadniczym rezultatem powyższej reakcji jest podstawienie atomu wodoru, ciała palnego, przez grupę NO_2, ciała spalającego. W ten sposób do celu, osiągniętego w panklastytach fizyczną metodą mieszania, dochodzimy tutaj metodą chemiczną.

Drugą właściwością zasadniczą i charakterystyczną powyższej reakcji jest wytwarzanie wody. Obecność ciał skłonnych do pochłaniania wody, które będą ją absorbować w miarę powstawania, ułatwi reakcję.

Jedno ciało może zawierać dużo atomów wodoru, wrażliwych na działanie kwasu azotowego, przeto, stosownie postępując, możemy wprowadzić do cząsteczki szereg grup spalających.

Operacja powyższa jest zasadniczą przy fabrykacji nowoczesnych materjałów wybuchowych; pozwala na

Biblioteka Wojsk. Akad. Polit.

wprowadzenie do cząsteczki palnej składników spalających, zapożyczonych od kwasu azotowego, i zwie się nitrowaniem.

Obecnie opiszemy najważniejsze ciała, które można nitrować, i przestudjujemy mechanizm tej operacji.

ROZDZIAŁ II.

Nitrowanie.

Związki nadające się do nitrowania. Wszystkie związki nadające się do nitrowania zawierają węgiel, należą zatem do chemji organicznej. Dzielą się one na dwie duże grupy: tłuszczową czyli alifatyczną i cykliczną. W każdej grupie ciałami najprostszemi są węglowodory, związki podwójne węgla i wodoru. Od nich wyprowadzamy wszystkie inne związki, podstawiając atomy wodoru grupami pierwiastków.

Związki tłuszczowe.

Węglowodory wyjściowe. Węglowodorami wyjściowemi są metan CH_4, etylen C_2H_4 i acetylen C_2H_2. Metan stanowi główny składnik mieszanin gazowych, których naturalne ulatnianie się w kopalniach wywołuje dzięki łączeniu się metanu z tlenem powietrza straszne eksplozje; jest gazem bardzo stałym; każdej z czterech wartościowości jego węgla odpowiada atom wodoru.

Etylen ma wzór strukturalny

$$\begin{matrix} C=H_2 \\ \| \\ C=H_2 \end{matrix}$$

, acetylen

$$\begin{matrix} C-H \\ \vdots \\ C-H \end{matrix}$$

W tych dwóch węglowodorach liczne wiązania pomiędzy dwoma atomami węgla powodują niestałość cząsteczki, tak znaczną w acetylenie, że Berthelot mógł wywołać wybuch tego gazu zapomocą spłonki z piorunianem rtęci.

Węglowodory homologi. Z węglowodorów wyjściowych otrzymujemy kolejne homologi przez podstawienie jednego z wodorów w cząsteczce poprzedniego węglowodoru grupą CH_3. Wychodząc z metanu, otrzymamy etan o wzorze CH_3-CH_3, z etanu — propan $CH_3-CH_2-CH_3$ i tak dalej.

Wydłużamy w ten sposób wzór strukturalny otrzymanego związku, lecz wzór ten zachowuje zawsze cechę zasadniczą: przedstawia się w postaci otwartego łańcucha atomów węgla. W zwykłej temperaturze pierwsze homologi są gazami, następne cieczami, a końcowe ciałami stałemi.

Węglowodory wyższe homologi metanu są, podobnie jak metan, związkami nasyconemi bardzo stałemi, na które trudno działać większością środków chemicznych. Amerykańskie ropy naftowe składają się z mieszanin powyższych węglowodorów. Przez frakcjonowaną destylację rozdziela się je na nowe mieszaniny: eter naftowy czyli ligroinę, która destyluje pomiędzy 40° i 150°, i naftę do lamp, która ulatnia się w granicach 150° i 300°. Z pozostałości destylacyjnej wydobywa się wazelinę i parafinę.

Z węglowodorów tworzymy nowe związki, potrójne, zawierające węgiel, wodór i tlen, przez podstawienie atomu wodorowego jednowartościowym hydroksylem OH lub przez podstawienie dwu atomów wodoru, związanych z tym samym węglem, dwuwartościowym atomem tlenu.

Alkohole i etery. W przypadku pierwszego podstawienia, jeżeli uwidocznimy we wzorze węglowodoru dający się podstawić wodór, to wzór będzie R—H. Po wprowadzeniu hydroksylu otrzymujemy alkohol o wzorze R—OH. Grupa R, pozostałość wzoru alkoholu po odjęciu od niego hydroksylu, zwie się alkilem.

W chemji mineralnej istnieje cały zespół związków, mających analogiczny wzór strukturalny, są to zasady, jak potaż żrący K—OH i soda żrąca Na—OH. Związki te posiadają właściwość zasadniczą łączenia się z kwasami, tworząc sole, z równoczesnem wydzieleniem wody. W ten sposób soda żrąca i kwas solny dają chlorek sodu czyli sól kuchenną, w myśl reakcji:

$$Na—OH+HCl=NaCl+H_2O.$$

Potaż żrący i kwas azotowy tworzą azotan potasu czyli saletrę potasową:

$$K—OH+HNO_3=KNO_3+H_2O.$$

Właściwość powyższą, zawdzięczaną obecności hydroksylu, odnajdujemy u alkoholi, w chemji organicznej. Pozwala ona na wiązanie się kwasu azotowego ze składnikami palnymi. Jednakże reakcja ta posiada pewne szczególne cechy, wynikające z faktu, iż w alkoholu metal zasad jest zastąpiony przez alkil. Zwykły alkohol łączy się z kwasem solnym według równania:

$$C_2H_5—OH+HCl=C_2H_5—Cl+H_2O.$$

Otrzymujemy w ten sposób związek analogiczny do soli kuchennej, zwany estrem; lecz, podczas gdy tworzenie się chlorku sodu jest momentalne i zupełne, powstawanie estru zachodzi w zwykłej temperaturze bardzo wolno i nigdy nie jest kompletne; zatrzymuje się, gdy osiąga pewną granicę, zależną od stosunku użytego początkowo alkoholu, kwasu i wody. Mamy tu do czynienia z tak zwaną reakcją odwracalną. Jeżeli po osiągnięciu równo-

wagi dodamy estru lub wody, to część powstałego estru ulegnie rozkładowi, regenerując alkohol i kwas. Odwrotnie, przy dodaniu alkoholu lub kwasu, reakcja rozpocznie się znowu i wytworzy nowe ilości estru oraz wody. W praktyce, daje się duży nadmiar kwasu lub alkoholu, aby reakcja była zupełną. Ponieważ zwykle alkohol jest produktem kosztownym, przeto stosuje się nadmiar kwasu.

Często również używamy inną metodę, celem odsunięcia kresu estryfikacji: tworzenie się wody jest jednym z hamulców, wstrzymujących reakcję. Jeżeli do mieszaniny dodamy ciało pochłaniające wodę, które będzie ją absorbować w chwili tworzenia się, naprzykład kwas siarkowy, to przyspieszymy estryfikację i odsuniemy granicę tej ostatniej. Naturalnie, użycie powyższej metody jest możliwe jedynie wtedy, gdy kwas siarkowy nie wiąże się z alkoholem ze szkodą dla kwasu estryfikowanego.

Ponieważ estryfikacja jest reakcją odwracalną, przeto, przy dodaniu do estru wody lub lepiej zasady, naprzykład sody żrącej w roztworze łączącej się z kwasem w chwili jego wydzielenia, osiągamy kompletne zniszczenie estru; według uświęconej terminologji— ester zmydlamy.

Analogja pomiędzy alkoholami i zasadami idzie dalej w następującym sensie: w chemji mineralnej sodzie żrącej NaOH i potażowi żrącemu KOH odpowiadają ciała Na_2O i K_2O, otrzymywane z zasad przez usunięcie wody, w myśl reakcji:

$$2NaOH = Na_2O + H_2O.$$

Analogicznie, tracąc jedną cząsteczkę wody, alkohole wytwarzają ciała zwane eterami. Alkohol etylowy daje eter etylowy:

$$2\ (C_2H_5 - OH) = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle O + H_2O.$$

Usuwanie wody odbywa się w praktyce zapomocą kwasu siarkowego: ogrzewając mieszaninę alkoholu

i kwasu siarkowego, otrzymujemy najpierw ester, kwas etylosiarkowy

$$C_2H_5 - OH + SO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = SO_2 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix} + H_2O.$$

Nowa cząsteczka alkoholu, reagując z kwasem etylosiarkowym, daje zwykły eter i regeneruje kwas siarkowy:

$$C_2H_5OH + SO_2 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} O + H_2SO_4.$$

Przy ogrzewaniu mieszaniny alkoholu i kwasu siarkowego do $130^0 - 140^0$, otrzymujemy zwykły eter przez skroplenie wydzielających się par. Jest to ciecz bezbarwna, wrząca przy 35^0, bardzo łatwo zapalna, praktycznie nierozpuszczalna w wodzie, lecz rozpuszczalna w każdej proporcji w alkoholu. Mieszanina 9 części eteru i 5 części alkoholu 95^0-go, to jest zawierającego 95 centymetrów sześciennych absolutnego alkoholu na 100 cm^3 cieczy, jest tak zwanym eterem 56^0-ym, gdyż wykazuje 56^0 na areometrze Baumé. Mieszanina ta używa się bardzo często do rozpuszczania nitrowanej celulozy.

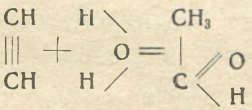
Aldehydy i ketony. — Przez wprowadzenie tlenu do węglowodoru, podstawiając 2H przez O, otrzymujemy aldehyd lub keton, zależnie od tego, czy podstawienie dotyczy lub nie dotyczy węgla, znajdującego się na końcu łańcucha węglowodoru. Jedynym ketonem, który posiada szersze zastosowanie przemysłowe, jest aceton, mający wzór $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$; otrzymuje się z produktów

destylacji drzewa; jest bardzo używanym rozpuszczalnikiem nitrocelulozy; ciecz bezbarwna, wrząca przy 56°, miesza się z wodą we wszelkich stosunkach, bardzo zapalna.

Aldehydy mają wzór ogólny $R-C\overset{O}{\underset{H}{}}$, w którym R wyraża łańcuch węglowy. Przez redukcję, to jest przez dodanie wodoru, związki te przechodzą w alkohole. Przez utlenienie wodór związany z końcowym węglem przechodzi w hydroksyl i otrzymuje się ciało o wzorze $R-C\overset{O}{\underset{OH}{}}$, to jest kwas. Kwasy organiczne, zupełnie jak kwasy mineralne, łączą się z zasadami, naprzykład z potażem żrącym i sodą żrącą, dając sole, z aldehydami zaś, dając estry.

Aldehydy wykazują godną uwagi zdolność przyłączania, co czyni je nader wartościowymi przy syntezach chemicznych.

Jako przykład syntezy, dokonanej zapomocą aldehydów, wskażemy schemat syntezy alkoholu, praktykowanej od niedawna przemysłowo. Ogrzewając w piecu elektrycznym mieszaninę wapna i węgla, wytwarzamy węglik wapnia CaC_2. Węglik ten, pod działaniem wody, daje acetylen C_2H_2. Acetylen, przechodząc do rozcieńczonego roztworu kwasu siarkowego w obecności rtęci, wiąże się z wodą i daje aldehyd octowy:



Obecność rtęci jest nieodzowną dla pomyślnego przebiegu procesu, chociaż metal ten nie zdaje się odgrywać jakiejkolwiek roli w reakcji; mówimy, że działa jako katalizator.

Stosowanie katalizatorów rozpowszechnia się coraz więcej we współczesnej chemji przemysłowej, celem ułatwienia i uzupełnienia lub nawet, celem wywołania pewnej reakcji.

Po otrzymaniu aldehydu przechodzimy do kwasu octowego przez utlenienie, albo do alkoholu przez uwodorodnienie.

W pierwszym przypadku elektrolizujemy roztwór aldehydu, umieszczony u bieguna dodatniego prądu elektrycznego, a w drugim przypadku u bieguna ujemnego. Otrzymany przy fabrykacji alkoholu roztwór wodny jest następnie rektyfikowany.

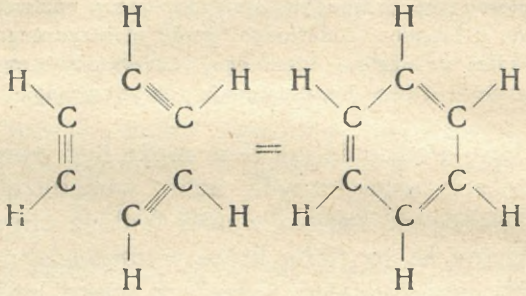
Aminy.—Podobnie jak tlen, może być wprowadzony do cząsteczek organicznych azot, wychodząc z amoniaku. Tworzy się bardzo ważna funkcja chemiczna — aminy. Aminy są to ciała, które wyprowadzamy z amoniaku NH_3, podstawiając jeden lub więcej atomów wodoru alkilami. Przez kolejne podstawienia otrzymujemy najpierw aminę pierwszorzędową, naprzykład jednometyloaminę $N\begin{matrix}H_2\\CH_3\end{matrix}$, pochodzącą od alkoholu metylowego $C\begin{matrix}H_3\\OH\end{matrix}$, potem aminę drugorzędową, naprzykład dwumetyloaminę $N\begin{matrix}H\\(CH_3)_2\end{matrix}$ i nakoniec aminę trzeciorzędową, naprzykład trójmetyloaminę $N\equiv(CH_3)_3$. Podobnie jak amoniak, aminy są potężnemi zasadami, czasem nawet od amoniaku silniejszemi.

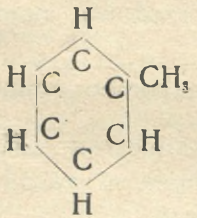
Wreszcie możemy również wprowadzić azot do cząsteczek organicznych, wychodząc z kwasu azotawego i azotowego.

Mechanizm powyższej operacji, ściśle związanej z wytwarzaniem materjałów wybuchowych, zbadamy szczegółowo nieco dalej.

Związki aromatyczne.

Benzol i homologi. — Związkiem wyjściowym jest benzol, którego syntezę dokonał Berthelot, kondensując trzy cząsteczki acetylenu; reakcję wyraża schemat:

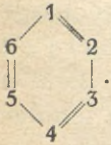


Wzór benzolu jest więc zamkniętym sześciokątnym łańcuchem węgli, każdy z nich związany z jednym atomem wodoru. Wychodząc z tego związku, tworzymy kolejne homologi przez podstawienie wodorów w cząsteczce poprzedniego homologu grupami CH_3. Toluol C_7H_8, czyli  , jest wyższym homologiem benzolu. Grupa CH_3 tworzy tak zwany łańcuch boczny, który może wydłużać się, jak łańcuchy związków tłuszczowych i którego wodory dają pole do tych samych podstawień, co wodory związków tłuszczowych. Sześciokąt tworzy rdzeń, wodory jego są obdarzone specjalnemi własnościami, charakteryzującemi ciała aromatyczne.

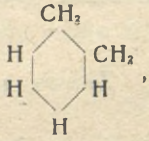
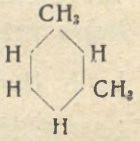
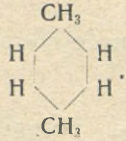
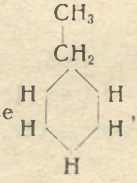
Gdy jeden z powyższych wodorów ulega podstawieniu, otrzymujemy zawsze jedno i to samo ciało, niezależnie od warunków doświadczenia; lecz, skoro tylko są podstawione dwa wodory rdzenia benzolowego, otrzymuje się związki, które, mając ten sam skład procentowy i analogiczne własności chemiczne, są jednak różne; różnią się naprzykład wzajemnie swemi punktami topliwości lub wrzenia.

Wprowadzenie jednego CH_3 daje toluol, zawsze jednakowy; podstawienie dwóch wodorów rdzenia przez dwa CH_3 daje trzy różne ciała, trzy izomery, wszystkie trzy zwane ksylolem. Fakt ten wynika z wzajemnego rozmieszczenia w rdzeniu 2 podstawionych wodorów.

Istotnie, weźmy ponownie sześciobok, interpretujący benzol

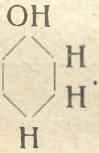


. Załóżmy, że jedna z wprowadzonych grup zostaje umieszczoną w pozycji 1. Jeżeli druga grupa zajmuje pozycje 2 lub 6, to otrzymujemy ten sam związek, ortopochodną; jeżeli znajduje się w 3 lub 5, mamy inny związek, metapochodną; jeżeli w pozycji 6 — parapochodną.

Ortoksylol ma przeto wzór  , metaksylol  i paraksylol  . Związki te są jednocześnie izomerami wyższego homologu tolnolu, etylobenzolu, o wzorze  , w którym

druga grupa CH_3 wstąpiła do łańcucha bocznego. Posiadamy więc łącznie cztery różne węglowodory o wzorze C_8H_{10}. Liczba izomerów rośnie ze wzrostem ilości podstawień.

Fenole. — Podstawienie wodoru w łańcuchu bocznym węglowodoru aromatycznego przez hydroksyl daje alkohol, podobnie jak w związkach tłuszczowych; analogiczne podstawienie w rdzeniu daje fenol.

Prototypem powyższych ciał jest fenol zwykły C_6H_5OH lub rozwijając  . Na wzór alkoholi tworzy on z kwasami, naprzykład z kwasem solnym, estry, równocześnie jednak obecność rdzenia aromatycznego obdarza go nowemi właściwościami: alkohole łączą się z trudnością z alkaljami, fenole zaś posiadają istotne cechy kwasowe: fenol zwykły daje z sodą żrącą fenolan sodu C_6H_5ONa.

Są one zresztą tylko słabymi kwasami: już kwas węglowy rozkłada ich sole.

Fenolowi odpowiada grupa C_6H_5, zwana fenylem, która przy tworzeniu amin odgrywa rolę alkilu w związkach tłuszczowych. Znane są trzy aminy: $N\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}$, $N\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}$, $N(C_6H_5)_3$, to jest jednofenyloamina czyli anilina, dwu i trójfenyloamina.

Wpływ rdzenia aromatycznego potęguje się ze wzrostem ilości podstawień: pierwsza amina jest słabą zasadą; druga jeszcze daje z mocnemi kwasami sole, rozkładane przez wodę; trzecia już nie wiąże się z kwasami.

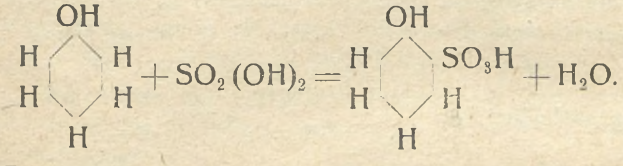
W pierwszorzędowych aminach aromatycznych można podstawić atomy wodoru alkilami; w ten sposób, wychodząc z aniliny $NH_2(C_6H_5)$, otrzymujemy dwufenyloaminę $N(CH_3)_2(C_6H_5)$.

Specjalny charakter rdzenia przejawia się również w związkach, otrzymanych przez wprowadzenie jednego atomu chloru, bromu lub jodu.

Wprowadzając strumień chloru do toluolu, otrzymujemy, zależnie od warunków doświadczenia, dwa rodzaje związków, o różnych własnościach: o ile chlor wchodzi do toluolu wrzącego, to wiąże się prawie wyłącznie z łańcuchem bocznym i daje $C_6H_5CH_2Cl$, czyli chlorek benzylu, prawdziwy ester kwasu solnego, analogiczny do chlorku metylowego CH_3Cl i zmydlany przez alkalja.

Odwrotnie, jeżeli chlor działa na zimny toluol w obecności śladów jodu, jako katalizatora, to wiąże się z rdzeniem i otrzymujemy trzy toluole chlorowane $C_6H_4ClCH_3$. W toluolach tych chlor reaguje z wielką trudnością, możemy ogrzewać je naprzykład w obecności alkalji, nie usuwając przez to chloru.

Sulfonowanie. — Kwas solny daje estry z fenolami, podobnie jak z alkoholami; kwas siarkowy łączy się z rdzeniem zamiast atakować hydroksyl i wytwarza nowy związek, nie mający odpowiednika wśród ciał tłuszczowych, kwas sulfonowy. Przebieg reakcji jest następujący:



Reakcja ta wykazuje godną uwagi ruchliwość, właściwą wodorom związanym z rdzeniem. Są one w daleko większym stopniu zdolne do reagowania, aniżeli wodory, związane z węglami grupy tłuszczowej.

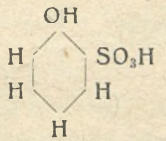
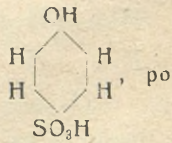
To specjalne działanie kwasu siarkowego zachodzi również z węglowodorami aromatycznymi: benzol daje kwas benzolo-sulfonowy o wzorze $C_6H_5(SO_3H)$.

Powyższa reakcja jest zasadniczo różną od estryfikacji, gdyż, przy traktowaniu kwasu benzolo-sulfonowego alkaljami, zamiast regeneracji benzolu i kwasu siarkowego, otrzymujemy fenol i kwas siarkawy. Przy działaniu stopioną sodą kaustyczną na benzolo-sulfonat sodu reakcja przebiega:

$$C_6H_5SO_3Na + NaOH = C_6H_5OH + SO_3Na_2.$$

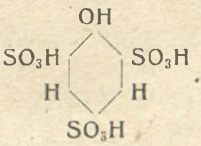
Reakcje powyższe dają metodę otrzymywania fenolu, mając benzol za produkt wyjściowy; opiszemy ją dalej.

Sulfonowanie wykazuje z estryfikacją wspólną cechę—odwracalności: w miarę postępowania reakcji, tworzy się woda i reakcja ustaje, gdy benzol ma do czynienia z kwasem siarkowym o zawartości 18% wody. Poddając kwas benzolo-sulfonowy długotrwałemu działaniu pary wodnej, niszczymy ten związek; benzol uchodzi, oddzielony w ten sposób od kwasu siarkowego.

Sulfonowanie fenolu odbywa się tak samo, lecz obecność hydroksylu w rdzeniu sprzyja do tego stopnia reakcji, że wstępowanie pierwszej grupy sulfonowej ustaje dopiero wówczas, gdy kwas siarkowy nie związany z fenolem zawiera 37% wody. W monosulfofenolu podstawione są dwa wodory: przez hydroksyl i przez grupę SO_3H; można otrzymać przeto trzy izomery; w rzeczywistości tworzą się tylko ślady pochodnej meta. Na zimno otrzymujemy mieszaninę pochodnej orto  i para  , powyżej

100° — wyłącznie para. Jeżeli zawartość wody w kwasie siarkowym nie związanym jest niższą od 37%, to wtedy wstępuje do rdzenia druga grupa SO_3H. Dwusulfonowanie jest zupełnem, gdy końcowa zawartość wody w wolnym kwasie siarkowym wynosi 14,5%. Wreszcie,

przy końcowej zawartości wody poniżej 14,5%, otrzymujemy pochodną trójsulfonową: ostatnia grupa SO_3H wstępuje również w pozycję orto i daje pochodną symetryczną



Powyżej 100° granica reakcji zależy wyłącznie od ilości obecnych: fenolu, kwasu siarkowego i wody. Jeżeli do mieszaniny dodaliśmy wody, to część kwasu siarkowego jest uwolniona i odpowiednia ilość H_2O znowu zaabsorbowana, tak, iż granica sulfonowania będzie ta sama co wtedy, gdyby cała ilość wody była dodana od samego początku.

Jeżeli, odwrotnie, dodawanie wody ma miejsce poniżej 70°, to granica sulfonowania, którą osiągnięto, więcej się nie zmienia. Bierne opory chemiczne są dość silne, aby reakcja nie ruszyła już z miejsca, pomimo naruszenia równowagi. Granicę sulfonowania osiągamy tem szybciej, im w wyższej temperaturze operujemy; w praktyce wystarcza 2 godziny przy 150°. Jeżeli wreszcie wprowadzamy parę wodną do sulfofenolu, utrzymywanego w temperaturze 150° — 155°, to niszczymy kompletnie pochodnę sulfonową. Utworzony ponownie fenol porywa para wodna i w balonie, w którym odbywa się operacja, odnajdujemy początkowy monohydrat siarkowy. Na powyższym sposobie działania można oprzeć metodę ilościowego oznaczenia sulfofenoli.

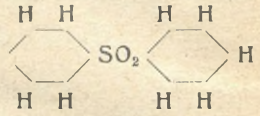
Pochodne sulfonowe są silnemi kwasami, które zachowują tylko jeden z dwóch hydroksyli kwasu siarkowego: cząsteczka H_2SO_4, po połączeniu się z benzolem lub z fenolem, wiąże tylko połowę tej ilości sody, którą by związała poprzednio.

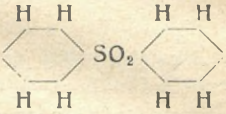
Na tej uwadze możemy oprzeć prosty sposób oznaczania ilości kwasu siarkowego, związanego z benzolem lub z fenolem przy określonem sulfonowaniu.

Kwasy sulfonowe są ciałami ciekłemi w zwykłej temperaturze, rozpuszczalnemi w wodzie i w kwasie siarkowym.

Należy nadmienić, iż w wysokiej temperaturze i w obecności bardzo skoncentrowanego H_2SO_4 otrzymujemy, w przypadku zarówno

benzolu jak i fenolu, równocześnie z kwasami sulfonowemi, ciała

zwane sulfonami: z benzolem—benzolosulfon 

i z fenolem — dwuoksybenzolosulfon  .

Sulfony te, ciała stałe, o wysokich punktach topliwości, są rezultatami kondensacji, z wydzieleniem wody, jednej cząsteczki benzolu lub fenolu i kwasu monosulfonowego; mamy naprzykład:

$$C_6H_5SO_3H + C_6H_6 = C_6H_5SO_2C_6H_5 + H_2O.$$

Trzy ksylole zachowują się w inny sposób pod działaniem kwasu siarkowego: sulfonują się jedynie orto i metaksylol.

Związki te, nierozpuszczalne przedtem ani w kwasie siarkowym ani w wodzie, po sulfonowaniu rozpuszczają się w obu. Sulfonowanie powyższe, zachodzące w ciągu 4 lub 5 godzin przy 50°—55°, pozwala więc wydzielić paraksylol z mieszaniny trzech izomerów. Następnie, jeżeli do mieszaniny sulfonowej orto i metaksylolu wprowadzimy strumień pary wodnej o 120° — 130°, to metaksylol desulfonuje się całkowicie, bez znacznego zdesulfonowania otroksylolu. Desulfonowanie postępuje z maksymalną szybkością i zachodzi w trzy godziny, o ile w czasie operacji utrzymujemy zawartość wody w wolnym kwasie siarkowym równą 38%; przy zawartościach mniejszych lub większych szybkość ta jest mniejszą. Zdesulfonowany metaksylol oddziela się od H_2SO_4, w którym orto pozostaje rozpuszczony w formie sulfopochodnej. Na powyższych reakcjach opiera się metoda Lepers-Simon'a rozdzielania różnych ksyloli.

Zatrzymaliśmy się nieco dłużej na sulfonowaniu, gdyż jest to operacja ściśle związana z nitrowaniem związków aromatycznych.

Mechanizm nitrowania.

Estry kwasu azotowego i nitropochodne. — Widzieliśmy, że estry otrzymuje się, działając kwasem na alkohol. Związki te dają przeto pierwszy sposób wiązania kwasu azotowego z cząsteczką palną, według schematu:

$$R — OH + NO_2 — OH = R — ONO_2 + H_2O.$$

Grupa NO_2, wstępując na miejsce wodoru w hydroksylu alkoholowym, łączy się z atomem tlenu, związanym znowu z węglem łańcucha węglowego. Stąd, cechą charakterystyczną estrów kwasu azotowego jest ugrupowanie $\equiv C — O — NO_2$.

Estry kwasu HNO_3, podobnie jak wszelkie estry, są z istoty swojej związkami niestałemi: pod działaniem alkalji, naprzykład sody żrącej, regenerują wyjściowy alkohol i azotan sodu. Niestałość ta idzie w parze ze słabym wydzielaniem się ciepła w czasie tworzenia się estru: około 5 kaloryj na związaną grupę NO_2.

Pierwszym członem powyższych estrów jest azotan metylowy CH_3ONO_2, otrzymywany przez traktowanie alkoholu metylowego, czyli spirytusu drzewnego, mieszaniną azotanu potasowego i kwasu siarkowego. Mieszanina ta daje przez podwójną wymianę siarczan potasu oraz kwas siarkowy, potrzebny do estryfikacji.

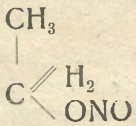
Azotan metylowy jest cieczą bezbarwną, wrzącą przy 60°, której pary wybuchają gwałtownie przy przegrzaniu; potężny środek wybuchowy; będąc ciekłym i wskutek swej niestałości nie zdobył zastosowania, podobnie jak jego wyższe homologi. Jeżeli chodzi o te ostatnie, to siła wybuchowa estru maleje z wydłużeniem się łańcucha węglowego, gdyż jedna tylko wprowadzona grupa NO_2 już nie wystarcza, aby zapewnić spalenie innych składników. Jesteśmy wówczas zmuszeni zwrócić się do ciał, posiadających wielokrotną funkcję alkoholu, dzięki czemu zdolnych do estryfikacji wielokrotnej. W rzeczywistości jedynemi estrami kwasu azotowego, które stosuje sztuka wojenna, są azotany gliceryny i celulozy.

Grupa NO_2 może wejść jeszcze w inny sposób do cząsteczek organicznych: weźmy naprzykład pod uwagę jodek etylu C_2H_5J, rezultat działania kwasu jodowodorowego na zwykły alkohol, i pozwólmy mu reagować z azotynem srebra $AgNO_2$, solą srebrową kwasu azotawego HNO_2. Mamy wówczas reakcję następującą:

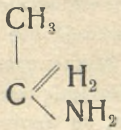
$$C_2H_5J + NO_2Ag = C_2H_5NO_2 + AgJ.$$

Otrzymujemy równocześnie ze stałym jodkiem srebra ciecz, którą przez destylację rozdzielamy na 2 frakcje: jedną, wrzącą przy 17°, drugą przy 113°—114°. Te dwa związki mają jednakowy wzór ogólny $C_2H_5NO_2$, są izomerami. Pierwszy z nich posiada wszystkie cechy charakterystyczne estru: traktowany alkaljami, daje zpowrotem alkohol oraz azotyn; traktowany środkami redukującemi, wytwarza znowu alkohol oraz produkt redukcji kwasu azotawego, to jest amoniak. Ester ten ma wzór

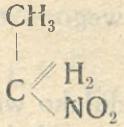
strukturalny



Nitropochodne. — Drugi z poprzednio otrzymanych związków posiada inne własności: w obecności alkalji nie daje zpowrotem ani alkoholu ani azotynu; pod wpływem środka redukującego nie rozkłada się również na swe składniki, lecz daje etyloaminę



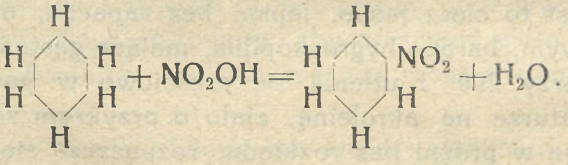
Zachowanie się takie skłania przeto do nadania mu wzoru



Otrzymaliśmy powyższy związek, wychodząc z izomeru, estru kwasu azotawego, przez przestawienie jednego atomu tlenu, umożliwiające azotowi bezpośrednie związanie się z węglem łańcucha. Ciała z charakterystycznym ugrupowaniem $\equiv C - NO_2$ nazywamy nitropochodnemi.

Nitropochodne związków tłuszczowych są trudne do otrzymania i nie odgrywają praktycznie żadnej roli w przemyśle materjałów wybuchowych. Odwrotnie, nitropochodne związków aromatycznych stanowią najważniejszą i najwięcej rozwiniętą grupę organicznych środków wybuchowych.

Zwracaliśmy już uwagę na zdolność reagowania, właściwą atomom wodoru, związanym z rdzeniem benzolowym. Zdolność ta w fenolu, w obecności kwasu siarkowego, jest większą od analogicznej zdolności wodoru w hydroksylu. W obecności kwasu azotowego wszystkie wodory wykazują jednakową zdolność reagowania, którą można wyrazić schematycznie jak następuje:



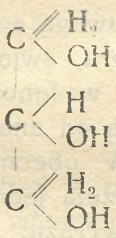
Otrzymujemy w ten sposób związek, w którym grupa NO_2 jest związana bezpośrednio z węglem rdze-

nia. Jest to zatem nitropochodna, utworzona, wychodząc nie z kwasu azotawego i alkoholu, lecz z węglowodoru i HNO_3.

Nitropochodne są daleko więcej stałe, aniżeli estry kwasu azotowego: ich rozkład pod wpływem ciepła rozpoczyna się w znacznie wyższej temperaturze. Azotany celulozy zaczynają rozkładać się w zwykłej temperaturze, nitrogliceryna — od 70°; pochodne aromatyczne, znitrowane wyłącznie w rdzeniu, ulegają rozkładowi jedynie powyżej 150°, to też ich ciepło tworzenia się wynosi 36 kaloryj na wprowadzoną grupę NO_2.

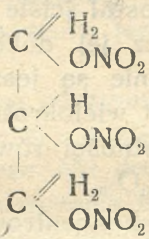
Estry kwasu azotowego i związków tłuszczowych.

Gliceryna. — Gliceryna ma wzór:



Jest to ciecz jasna, lepka, bez zapachu, o smaku słodkawym, bardzo hygroskopijna, mająca gęstość 1,269. Wrze przy 290° i utlenia się częściowo w powyższej temperaturze na akroleinę, ciało o przykrym zapachu; destyluje w próżni bez rozkładu; rozpuszcza się w wodzie i alkoholu w każdym stosunku, słabo natomiast w benzolu, eterze i chloroformie. Może wiązać do trzech

cząsteczek kwasu azotowego, dając ester trójnitrowy, czyli nitrogliceryną, o wzorze:



Nitrogliceryna jest cieczą oleistą, niemal bezbarwną, nierozpuszczalną w zimnej wodzie, łatwo rozpuszczalną w alkoholu i benzolu. W stanie czystym występuje według Hibbert'a w dwóch odmianach izomerycznych: trwałej, topiącej się przy 13°,2 i nietrwałej, topiącej się przy 2°. Daje zazwyczaj zjawisko przechłodzenia i może być ostrożnie oziębioną do 70° bez krzepnięcia. Wydziela w zwykłej temperaturze pary, których pochłanianie powoduje gwałtowne bóle głowy w organizmach do tego nie przyzwyczajonych. Jest to, łącznie z azotanem amonowym, jedyny zwykle używany materjał wybuchowy, który zawiera więcej tlenu, aniżeli potrzeba do spalenia jego składników.

W praktyce, nitrowanie gliceryny odbywa się zapomocą mieszaniny skoncentrowanego kwasu azotowego i siarkowego. Operacja ta jest prostą, gdyż wychodzimy z ciała ściśle określonego, aby otrzymać ciało również ściśle określone. Inaczej ma się rzecz z nitrowaniem celulozy.

Celuloza.—Celuloza jest ciałem złożonem, stanowi substancję ścianek w komórkach i włóknach roślinnych. Prawie czystą odnajdujemy w rdzeniu bzu, w bawełnie,

papierze, starej bieliźnie i wogóle we wszystkich włóknach roślinnych, które ulegały licznym myciom. Skład procentowy celulozy został ściśle określony i odpowiada wzorowo $C_6H_{10}O_5$, lecz jej dokładna budowa, przeto i wzór strukturalny, nie są jeszcze znane w sposób pewny. Wzór ten jest wielokrotnością $C_6H_{10}O_5$, gdzie współczynnik wielokrotności równa się co najmniej 4, czyli minimalnie $C_{24}H_{40}O_{20}$.

Pod działaniem skoncentrowanego kwasu siarkowego, celuloza wiąże się z wodą i daje cukier, glukozę, o wzorze strukturalnym

$$\begin{array}{cccccccccc} H_2OH & & HOH & & HOH & & HOH & & HOH & \quad O \\ C & - & C & - & C & - & C & - & C & - CH' \end{array}$$

z pięciu funkcjami alkoholowemi i z jedną funkcją aldehydową. Jest przeto rzeczą prawdopodobną, że sama celuloza posiada liczne grupy alkoholowe. Rzeczywiście, jeżeli przypiszemy jej wzór $C_{24}H_{40}O_{20}$, to będzie ona mogła związać 12 cząsteczek kwasu azotowego, dając w ten sposób całą gamę związków, aż do celulozy 12-nitrowanej włącznie. Bawełny strzelnicze składają się z celulozy, która związała 9, 10 lub 11 cząsteczek kwasu azotowego.

Bawełny strzelnicze. — Bawełna jest wyborowym materjałem przy fabrykacji nitrocelulozy. Włókno bawełny składa się z włosków ziarna nasiennego. Włoski te mają kształt rurek, wewnątrz pustych, których ścianki zawierają wielkie skupienia ziarniste.

Celuloza nie rozpuszcza się w zwykłych rozpuszczalnikach. W obecności pewnych związków wiąże się z wodą, tworząc hydraty żelatynowe, które przechodzą następnie do roztworu. Istnieją trzy rozpuszczalniki tego

rodzaju: 1° stężony roztwór wodny chlorku cynku, na gorąco; 2° chlorek cynku, rozpuszczony w kwasie solnym, na zimno; 3° amoniakalny roztwór tlenku miedzi. Ostatni, najwięcej stosowany, jest tak zwanym odczynnikiem Schweitzera.

Pod wpływem tego odczynnika ścianki włókien nabrzmiewają i rozrywają się, a mikroskopijne ziarnka rozpraszają się w roztworze. Nie dochodzimy w ten sposób do rzeczywistego rozpuszczenia bawełny: jeżeli spróbujemy przepuścić otrzymany płyn przez filtr pergaminowy, którego druga strona styka się z czystą wodą, to duża ilość wody amoniakalnej i soli miedzi przejdzie przez filtr, na filtrze zaś pozostanie, nawet po tygodniu, reszta soli miedzi i wszystka celuloza. Rozpuszczalnik nie przetworzył więc celulozy w cząstki dostatecznie małe, aby uczynić z roztworu prawdziwą ciecz. Mamy w rzeczywistości zawiesinę stałych mikroskopijnych cząstek w cieczy; jest to tak zwany roztwór kolloidalny. Uwagi powyższe, wykazujące jak dalece skomplikowaną jest natura bawełny, nie pozwalają oczekiwać tworzenia się określonych związków przy jej nitrowaniu.

Nitrując czystym kwasem azotowym, można związać z cząsteczką $C_{24}H_{40}O_{20}$ do 10 grup NO_2. Potrzeba przytem znacznego nadmiaru HNO_3, aby przy końcu nitrowania kwas ten posiadał dostateczne stężenie, pomimo tworzącej się w czasie reakcji wody. W praktyce, wszystkie nitrowania przemysłowe uskutecznia się mieszaniną kwasu siarkowego i kwasu azotowego. Kąpiel nitrująca przenika wewnątrz włókna przez osmozę i następnie zwilża znajdujące się tam ziarnka. Zawdzięczając stopniowemu działaniu HNO_3, nawet jeżeli bawełna składa się przeważnie ze ściśle określonej substancji chemicz-

nej, otrzymujemy przeciętnie produkty, których stopień znitrowania waha się w sposób ciągły. Jest rzeczą niemożliwą wyodrębnić stamtąd ciała, zawierające wyłącznie całkowitą liczbę grup NO_2.

Stopień znitrowania bawełny strzelniczej wyraża się procentem zawartego w niej azotu albo objętością tlenku azotu NO, sprowadzonego do temperatury 0^0 i ciśnienia 760 mm. rtęci, który bawełna strzelnicza jest w stanie wydzielić. Jeden cm^3 tlenku odpowiada 0.627 mg. azotu.

Oznaczenie powyższe uskutecznia się w nitrometrze Lungego. Rozpuszczamy bawełnę strzelniczą w stężonym kwasie siarkowym, w obecności rtęci. Rtęć wiąże się z H_2SO_4, dając siarczan rtęci, NO_2 zaś zostaje zredukowane na wydzielający się tlenek NO.

Zasadniczo, przy traktowaniu bawełny w temperaturze około 20^0 odpowiednią mieszaniną zwykłego kwasu siarkowego (gęstość 1,832) i takiegoż kwasu azotowego (gęstość 1,316), otrzymane produkty klasyfikują się według ilości *n* związanych grup NO_2, jak podaje tablica:

n	% azotu	Odpowiednia objętość NO	WŁASNOŚCI
12	14,14	225 cm^3	Maximum teoretyczne, nie osiągnięte.
11	13,47	214 „	Bawełny strzelnicze wojenne, silne, tak zwane nierozpuszczalne czyli BS_1; rozpuszczalne w eterze octowym, lecz nierozpuszczalne w mieszaninie alkoholu i eteru zwanej eterem 56^0 Bé.
10	12,75	203 „	
9	11,97	190 „	Bawełna strzelnicza wojenna, zwana rozpuszczalną czyli BS_2; rozpuszcza się w eterze 56^0 i w innych rozpuszczalnikach.
7	10,58	162 „	Rozpuszczalniki żelatynują, lecz nie rozpuszczają.

Poniżej tego ostatniego stopnia znitrowania, otrzymywane produkty są coraz mniej wrażliwe na działanie rozpuszczalników i nie są już wcale interesujące pod względem przemysłowym.

Wojenne bawełny strzelnicze dzielą się na dwie kategorje: na mające co najmniej 12% azotu, nierozpuszczalne w eterze 56°, i na rozpuszczalne w eterze 56°.

W rzeczywistości, rozpuszczalność nie jest wyłącznie funkcją procentowej zawartości azotu i podana przez nas klasyfikacja ma wartość tylko dla kąpieli nitrujących, które zawierają poniżej 45% lub powyżej 55% kwasu siarkowego.

Lunge otrzymał bawełnę strzelniczą, wykazującą 12,02% azotu, a jednak całkowicie rozpuszczalną. Stosował kąpiel nitrującą o zawartości:

H_2SO_4	50,7%
HNO_3	32,5 „
H_2O	16,8 „

Ponadto był w stanie przekroczyć 13,47% azotu, które odpowiadają 11-o-nitro-celulozie, używając mieszaninę nitrującą o składzie:

H_2SO_4	63%
HNO_3	24 „
H_2O	12 „

Otrzymana w ten sposób nitroceluloza wykazywała 13,83% azotu, lecz produkt nie był trwały, gdyż po upływie kilku dni zawartość azotu spadła do 13,5%, co odpowiada związaniu 11 grup NO_2 z cząsteczką celulozy.

Nie uwzględniając specjalnie powyższych produktów wyjątkowych, streścimy obecnie wnioski natury zasadniczej, do których Lunge doszedł przez swoje badania.

Wnioski Lungego. — 1°. Niepożytecznie stosować mieszaninę kwasową, zawierającą zaledwie kilka % wody; celem przygotowania bawełny strzelniczej o wysokiej zawartości azotu. Jeżeli mieszanina zawiera wagowo równe ilości H_2SO_4 i HNO_3, to można nitrować przy 10% wody, jeżeli zawiera trzy razy więcej H_2SO_4 aniżeli HNO_3, to zawartość wody może być podniesioną do 12%.

Will w swych badaniach nad stałością nitrocelulozy w temperaturze 135° wykazał, że, o ile pozostałe warunki nie uległy zmianom, rozkład jej zachodzi tem wolniej, im więcej jest wody w kąpieli nitracyjnej.

Przeto, z punktu widzenia zarówno kosztów mieszanin kwasowych, jak i stałości otrzymywanych produktów, kalkuluje się stosowanie kąpieli o maksymalnej zawartości wody.

2°. Szybkość nitrowania rośnie ze wzrostem temperatury, wydajność natomiast maleje; zachodzi coraz większy rozkład bawełny. W miarę możności nie należy przekraczać mniej więcej 30°.

3°. Zwiększenie ilości kwasu siarkowego zmniejsza szybkość reakcji. Jeżeli stosunek monohydratów nie przekracza 1/1, to nitrowanie jest zakończone po upływie pół godziny; przy zwiększeniu zawartości H_2SO_4, zmieniającem stosunek ten na 8/1, nitrowanie nie jest skończone nawet po ośmiu dniach. Maksymalny procent azotu osiągamy wówczas, gdy stosunek powyższy jest zawarty pomiędzy 0,25/1 i 3/1. Zbyt znaczny nadmiar kwasu siarkowego daje pozostałość nieprzetworzonej celulozy i wpływa szkodliwie na strukturę nitrocelulozy wyprodukowanej.

4°. Obecność nawet znacznych ilości (wagowo do 6% kąpieli nitrującej) czterotlenku azotu N_2O_4 nie zmienia w niczem wyniku nitrowania, przeto nie należy obawiać się małych ilości czterotlenku, które zawsze zawiera techniczny HNO_3.

Stwierdzone powyżej fakty wykazują do jakiego stopnia nitrowanie celulozy jest zagadnieniem złożonem. W szczególności, zdaje się być rzeczą pewną, iż rola kwasu siarkowego nie sprowadza się wyłącznie do

pochłaniania wody, powstającej przy nitrowaniu, lecz polega również na wytwarzaniu związków pośrednich, kierując w ten sposób grupy NO_2 do wiązania się z cząsteczkami celulozy. Nitrowanie mało zmienia wygląd włókna bawełny: rurka zniekształca się nieco i przyjmuje postać wstęgi, ziarnka cokolwiek pęcznieją. Jest rzeczą nieodzowną dla otrzymania bawełny strzelniczej, stałej, uwolnić ją całkowicie od kwasów, które przepoiły bawełnę w czasie nitrowania, oraz zniszczyć ślady produktów ubocznych niestałych, utworzonych równocześnie we włóknie. Skomplikowana struktura włókna usprawiedliwia złożoność procesów, którym musimy poddać bawełnę strzelniczą, aby ją oczyścić i stabilizować.

Nitropochodne związków aromatycznych.

Dane ogólne. — Biorąc ogólnie, najwyższym stopniem znitrowania, jaki daje się osiągnąć w praktyce, w przypadku związków aromatycznych, jest trójnitrowanie. Pochodzi to stąd, że grupy NO_2 wzajemnie się odpychają i jedynie środkami okólnemi można je związać z sąsiedniemi węglanami i wytworzyć pożądane ciało w znacznej ilości. Zazwyczaj, trzy grupy NO_2 są w rdzeniu rozmieszczone symetrycznie.

Nitrowanie uskuteczniamy zapomocą mieszanin kwasu siarkowego i kwasu azotowego, zwanych mieszaninami nitrującemi. Dzięki obecności hydroksylu, nitrowanie fenoli nie wymaga skoncentrowanej mieszaniny nitrującej. Jedynie w tym przypadku zastępują często przeważną ilość kwasu azotowego przez azotan sodu. $NaNO_3$ ulega rozkładowi pod działaniem kwasu siarko-

wego i daje w ten sposób uzupełnienie niezbędnego HNO_3.

Jeżeli pozostawimy na stronie fenole, to trójnitrowanie uskutecznia się tylko mieszaninami H_2SO_4 i HNO_3, zawierającemi mało wody. Jeżeli zwiększymy ilość wody lub zmniejszymy ilość kwasu siarkowego, to operacja zatrzyma się na dwunitrowaniu a nawet mononitrowaniu. Chociaż kwas siarkowy mógłby dawać z przetwarzanemi ciałami pochodne sulfonowe, zdaje się jedynie kompensować produkcję wody, wynikającej z samego nitrowania.

Ciała z których wychodzimy i wszystkie te, które otrzymujemy, są związkami o cząsteczce mało skomplikowanej, dokładnie określone, jest przeto rzeczą możliwą uskutecznić nitrowanie w wielu fazach, naprzykład w trzech fazach, tak, aby wprowadzić kolejno trzy nitrogrupy.

Powyższy sposób postępowania komplikuje oczywiście aparaturę, gdyż trzeba wówczas przeprowadzić trzy reakcje zamiast jednej, lecz zato wymaga kąpieli mniej skoncentrowanych, a nawet, w pewnych warunkach, mniejszej ilości mieszaniny nitrującej.

Jeżeli nitrowanie prowadzimy w jednej fazie, to początkowe stężenie całej użytej ilości zarówno kwasu azotowego jak i siarkowego powinno być takie, aby stężenie końcowe odpowiadało jeszcze trójnitrowaniu, pomimo potrójnego tworzenia się wody, wynikłego z realizowania trzech faz jednorazowo. Przy nitrowaniu w trzech fazach, stężenia dla dwóch pierwszych faz są daleko mniejsze; stężenie końcowe powinno być utrzymane, mając na uwadze tylko pojedyńcze tworzenie się wody. Przytem, większa część kwasów odpadkowych trójnitrowania może być użytą do dwunitrowania po prostem wzmocnieniu na kwas azotowy. Kwasy odpadkowe dwunitrowania możemy użyć do jednonitrowania. W ten sposób jesteśmy zmuszeni stosować świeży kwas siarkowy tylko dla wytwarzania

trójnitropochodnej. W sumie, pomimo skomplikowania aparatury, metoda ta jest znacznie ekonomiczniejszą; z drugiej strony, reakcja zachodzi stopniowo i przeto daleko mniej gwałtownie, jest więc mniej niebezpieczną. Sposób powyższy powinien być stosowany o ile możności zawsze.

Nitrowania te prowadzą niemal wyłącznie do jednego związku: nitropochodnej symetrycznej. Otrzymujemy jednak równocześnie ślady izomerów i produktów ubocznych, wynikających z utlenienia cząsteczki; to też, wogóle, po nitrowaniu powinno następować oczyszczanie. Obecnie zajmiemy się przeglądem związków aromatycznych, odgrywających pewną rolę przy fabrykacji materjałów wybuchowych.

Benzol. — Benzol jest cieczą bezbarwną, o przyjemnym zapachu w stanie czystym, zwłaszcza, gdy jest wolny od wszelkich śladów tiofenu. Jego gęstość przy 15° wynosi 0,877; zestala się przy 0°, lecz topi się ponownie dopiero w temperaturze 6°; wrze przy 80°,4. Pary benzolu, cięższe od powietrza, tworzą z niem mieszaniny detonujące, nadzwyczaj niebezpieczne. W wodzie jest nierozpuszczalny. Benzol łatwo się nitruje i daje jednonitrobenzol $C_6H_5NO_2$, ciecz o gęstości 1, 2, punkcie krzepnięcia 3° i punkcie wrzenia 205°. Jednonitrobenzol ma zapach esencji gorzkich migdałów i używa się w perfumerji pod nazwą esencji migdałowej. Jego rola w przemyśle wynika przedewszystkiem z zastosowania przy fabrykacji aniliny $C_6H_5NH_2$: pod działaniem wodoru, wydzielającego się przy atakowaniu stróżków żeliwnych przez kwas solny, grupa NO_2 ulega redukcji w myśl reakcji:

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

Pod wpływem skoncentrowanej mieszaniny nitrującej benzol przechodzi w metadwunitrobenzol, ciało stałe, żółte, topliwe przy 83°, łatwo rozpuszczalne w alkoholu na gorąco. Metadwunitrobenzol nie jest środkiem wybuchowym sam przez się, lecz był stosowany przy fabrykacji mieszanin wybuchowych, zawierających saletrę amonową.

Nitrobenzol, traktowany stężoną mieszaniną nitrującą nawet przez szereg dni, daje jedynie ślady trójnitrobenzolu. Fakt ten tłumaczymy wzajemnem odpychaniem się grup NO_2; nie zapobiega temu w dostatecznej mierze obecność wodorów związanych z rdzeniem. Trójnitrobenzol można było dotychczas otrzymać w skali fabrycznej jedynie na drodze pośredniej, wychodząc z trójnitroluolu $C_6H_2(NO_2)_3 — CH_3$. Utleniamy najpierw łańcuch boczny w temperaturze 70° mieszaniną dwuchromianu sodowego i kwasu siarkowego albo bardzo stężoną mieszaniną nitrującą w temperaturze około 180°. Otrzymujemy w ten sposób kwas trójnitrobenzoesowy $C_6H_2(NO_2)_3 — CO_2H$, rozpuszczalny w wodzie. Z roztworu wodnego kwasu w temperaturze wrzenia wydziela się bezwodnik węglowy CO_2 i strąca się zwolna trójnitrobenzol. Jest to ciało jasno-żółtawe, topiące się przy 122°, nierozpuszczalne w wodzie. Trójnitrobenzol stanowi środek wybuchowy nieco silniejszy od trójnitroluolu; ponieważ jednak reakcje, pozwalające na przejście od jednego do drugiego, są kosztowne lub niebezpieczne i powodują ostatecznie pewną stratę materjału wybuchowego, użycie trójnitrobenzolu nie zdołało się rozpowszechnić.

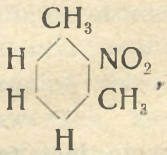
Toluol. — Toluol jest cieczą o pewnym zapachu, wrze przy 111°. Umiarkowane nitrowanie daje z początku mieszaninę trzech jednonitrotoluoli, która zawiera 56,8%

ortopochodnej, 40% parapochodnej i jedynie 3,2% metapochodnej. Stosunki te zmieniają się bardzo mało ze zmianą temperatury. Orto jest cieczą, para i meta — ciałami stałemi. Para topi się w temperaturze 54°,4, meta — 16°. Z tych trzech pochodnych tylko para i orto prowadzą przez ponowne nitrowania do trójnitropochodnej symetrycznej, stosowanej przez sztukę wojenną pod nazwą tolitu lub trotylu.

Znamy 6 dwunitropochodnych; wszystkie są ciałami stałemi; pierwszy związek, znitrowany w pozycjach 2—4, topi się przy 70°,5; drugi, w 2 — 6, przy 66°; trzeci, w 3—4, przy 61°; czwarty, w 3—5, przy 92°. Dwa pierwsze związki stanowią nieomal wyłączny skład produktu, otrzymywanego przy dwunitrowaniu toluolu, inne zaś są tylko okazami laboratoryjnemi; można je uzyskać w znaczniejszej ilości jedynie na drodze pośredniej.

Wreszcie, znane są trzy trójnitropochodne: symetryczna, o punkcie topliwości 80°,8; znitrowana w 2—3—4, o punkcie topliwości 112°, i znitrowana w 2 — 4 — 5, o punkcie topliwości 104°. Surowy produkt trójnitrowania składa się prawie wyłącznie z pochodnej symetrycznej.

Ksylole. — Z trzech ksyloli jedynie metaksylol może dać trójnitropochodnę symetryczną. Przez bezpośrednie nitrowanie metaksylolu otrzymujemy dwie jednonitropochodne: jedną, znitrowaną w 2, o wzorze



ciecz wrzącą przy 225°; drugą, znitrowaną w 4, ciecz

wrząca przy 243°. Znana jest również nitropochodna 5, topiąca się w temperaturze 74°.

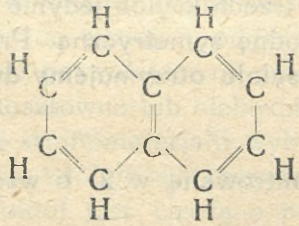
Dwunitrowanie daje dwie pochodne: znitrowaną w 2—4, o punkcie topliwości 82° i znitrowaną w 4—6, o punkcie topliwości 93°.

Trójnitrowanie prowadzi wyłącznie do pochodnej symetrycznej, topiącej się przy 182°.

Paraksylol daje tylko jednonitropochodnę, znitrowaną w 2, ciecz o punkcie wrzenia 239°; przy dwunitrowaniu dostarcza głównie nitrozwiązków 2—6, punkt topliwości 123°,5 i 2—3, punkt topliwości 93°, z małą domieszką nitropochodnej 2—5, punkt topliwości 148°; wreszcie, nitrując w dalszym ciągu, otrzymujemy trójnitropochodną 2—3—5, topiącą się przy 140°.

Ortoksylol, którego nitrowanie było mało studjowane, daje dwie nitropochodne, ciecze, o punktach wrzenia bliskich 258°; przez bardzo energiczne nitrowanie dochodzimy do mieszaniny dwóch stałych trójnitropochodowych, z których jedna topi się przy 71°, a druga przy 115°.

Naftalina. — Naftalina $C_{10}H_8$ jest węglowodorem, powstałym jakby ze zrośnięcia się dwóch cząsteczek benzolu i posiada wzór strukturalny:



Jest to ciało białe, o silnym zapachu, topi się w temperaturze 79° i wrze przy 220°. Złożony wzór

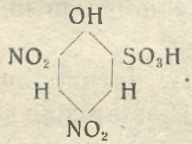
umożliwia równoczesne powstawanie wielu izomerów. Stąd ciała, otrzymywane przy nitrowaniu naftaliny, są zawsze ich mieszaninami. Własności fizyczne tych mieszanin ulegają wahaniom wraz ze zmianą stosowanych metod nitrowania. Własności wybuchowe i w szczególności siła wybuchowa, mierzona w służącej do tego celu bombie, zależą jedynie od liczby związanych grup NO_2 i rosną równolegle z powyższą liczbą.

Techniczna jednonitronaftalina ma żółtą barwę; dostatecznie oczyszczona topi się przy 58°. Techniczna dwunitronaftalina jest ciałem żółto-brunatnem, którego pukt topliwości waha się od 115° do 235°, zależnie od sposobu otrzymywania. Trójnitronaftalina jest również brunatną, o punkcie topliwości 116° — 120°. Przez bardzo energiczne nitrowanie możemy dojść do mieszaniny trój i czteronitronaftaliny.

Mononitronaftalinę stosują w formie mieszanin, o punktach topliwości poniżej 100°, stapiając ją w tym celu z materjałami wybuchowemi, w szczególności z trójnitrofenolem. Dwunitro, zmieszana z azotanem amonu, stanowi potężny środek wybuchowy (sznajderyt). Wreszcie, trój i czteronitronaftalina są już same przez się materjałami wybuchowemi. Wielonitronaftaliny posiadają wielką wrażliwość na uderzenie i zwiększają zdolność detonacyjną tych środków wybuchowych, do których zostały domieszane.

Fenol. — Ciało stałe, białe, topi się w temperaturze 41° i wrze w temperaturze 185°. Przy traktowaniu fenolu bezpośrednio kwasem azotowym lub mieszaniną nitrującą, bez zastosowania środków zapobiegawczych, zachodzi gwałtowne utlenienie C_6H_5OH z utworzeniem smoły i kwasu szczawiowego; jest więc rzeczą nie-

odzowną zabezpieczyć od tego uprzednio cząsteczkę fenolu. Zabezpieczenie polega niekiedy na dodaniu do fenolu ciała obojętnego: rozpuszczają naprzykład C_6H_5OH w czterochlorku węgla lub w wodzie i rozczyn ten przetwarzają w emulsję nadmiarem wody, w którym się on nie rozpuszcza. Najczęściej traktują fenol w temperaturze około 100° kwasem siarkowym i otrzymują sulfopochodną. Stosowane przy sulfonowaniu proporcje fenolu i kwasu prowadzą do mieszaniny jednosulfopochodnej oraz dwusulfopochodnej orto i para. Ta właśnie mieszanina poddaje się nitrowaniu.

Badania P.P. Marqueyrol'a i Loriett'a ustaliły tworzenie się w czasie powyższego nitrowania, równocześnie z trójnitrofenolem symetrycznym, czyli kwasem pikrynowym, kwasu dwunitroortosulfonowego  . Jego powstawanie poprzedza prawdopodobnie powstawanie kwasu pikrynowego. Kwas ten pozostaje rozpuszczony w ługach macierzystych procesu i powoduje w ten sposób stratę w wydajności. Wobec rozcieńczonego kwasu azotowego przechodzi on całkowicie w trójnitrofenol dopiero w temperaturze 110°. Jest przeto rzeczą korzystną utrzymywanie w czasie operacji temperatury 110°, dopóki analiza ługów macierzystych nie wykaże obecności tylko nieznacznych ilości dwunitrosulfopochodnej.

Kwas pikrynowy ma żółte zabarwienie, punkt topliwości 121°; rozpuszcza się nieco w wodzie (5% w temperaturze wrzenia), barwiąc ją intensywnie na żółto; stanowi potężny środek wybuchowy, używany we Francji pod nazwą melinitu. Podczas gdy fenol jest słabym kwasem, rugowanym ze swych soli przez kwas węglowy, kwas pikrynowy ma moc kwasową, dającą się porównać

z mocą kwasu azotowego. Atakuje metale za wyjątkiem cyny. Tworzy w ten sposób sole, zwane pikrynianami, związki wybuchowe, daleko więcej czułe na uderzenie i na wysoką temperaturę, aniżeli sam kwas pikrynowy. Niebezpieczne są zwłaszcza sole ołowiu, przeto obecność ołowiu we wszystkich instalacjach, gdzie kwas pikrynowy jest fabrykowany i używany, powinna być wzbronioną. Tworzenie się pikrynianów jest wielkim brakiem przy stosowaniu kwasu pikrynowego. Trójnitrotoluol, związek niekwasowy, nie nastręcza powyższej niedogodności w tym samym stopniu. To tłumaczy szybko zdobytą wziętość przez trotyl, pomimo, że jego siła wybuchowa jest nieco niższą od siły kwasu pikrynowego.

Krezole. — Krezole, o wzorze ogólnym $C_6H_4(CH_3)OH$, są wyższemi homologami fenolu. Krezol handlowy, mieszanina trzech izomerów, zawiera zwykle 40% meta, 25% para i 35% orto. Jedynie metakrezol daje bezpośrednio trójnitropochodnę, o punkcie topliwości 112°. W tych samych warunkach orto i para utleniają się, tworząc kwas szczawiowy. Przy nitrowaniu handlowego krezolu otrzymujemy trójnitropochodnę, która topi się pomiędzy 104° i 110°, stosownie do składu wyjściowego krezolu, i stanowi materjał wybuchowy o analogicznej z trotylem sile wybuchowej.

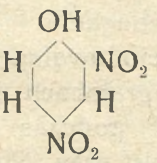
Możemy wzbogacić krezol handlowy w pochodnę meta przez frakcjonowaną destylację w bardzo zbliżonych do siebie granicach temperatur: usuwamy orto, wrzące przy 188°, podczas gdy meta i para zaczynają wrzeć odpowiednio przy 200° i 199°,5. Podnosimy dzięki temu jakość produktu, otrzymanego następnie przy nitrowaniu.

Chlorobenzol.— Gdy wprowadzamy strumień suchego chloru do benzolu, w temperaturze poniżej 30°, w obecności wiórów żelaznych, odgrywających rolę katalizatora, chlor wiąże się z rdzeniem. Wydzielony wodór łączy się z nadmiarem chloru i daje kwas solny.

Otrzymujemy w ten sposób jednochlorobenzol, ciało ciekłe, wrzące przy 136° oraz 4 do 15% pochodnych nadchlorowych, zawierających przedewszystkiem paradwuchlorobenzol. Jednochlorobenzol oczyszcza się przez destylację.

Związek ten może być uważany za ester chlorowodorowy fenolu; jest cennym środkiem przy syntezach wielu związków organicznych, dzięki aktywności posiadanego chloru. Pod działaniem roztworu sody żrącej, w autoklawie, na gorąco, chlorobenzol ulega hydrolizie, powstaje fenol i chlorek sodu:

$$C_6H_5Cl + NaOH = C_6H_5OH + NaCl.$$

Poddany działaniu mieszaniny nitrującej, daje nitropochodne i, w szczególności, dwunitrochlorobenzol orto i para. W dwunitrochlorobenzolu obecność grup nitrowych sprzyja ustąpieniu chloru do tego stopnia, że zmydlanie sodą żrącą zachodzi w temperaturze wrzenia, bez uciekania się do reakcji w autoklawie. Otrzymujemy wtedy dwunitrofenol 2—4  , który może być stosowany jako taki przy fabrykacji mieszanin wybuchowych. Dalsze nitrowanie daje kwas pikrynowy. Do-

chodzimy w ten sposób do kwasu pikrynowego, wychodząc z benzolu, bez przejścia przez fenol. Metoda powyższa jest jednak kosztowniejszą i wymaga przygotowania produktu przejściowego, dwunitrofenolu, ciała silnie trującego.

Dwunitrochlorobenzol, ester, w którym dwunitrofenol odgrywa rolę alkoholu, pozwala otrzymać wiele innych estrów, gdzie dwunitrofenol występuje w charakterze kwasu: traktując dwunitrochlorobenzol roztworem sody żrącej w alkoholu metylowym $C\begin{matrix}H_3\\OH\end{matrix}$, wytwarzamy dwunitroanizol $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3$, w myśl równania:

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + C\begin{matrix}H_3\\OH\end{matrix} + NaOH = C_6H_3(NO_2)_2OCH_3 + NaCl + H_2O.$$

Poddając dwunitroanizol silniejszemu nitrowaniu, otrzymujemy trójnitroanizol czyli pikrynian metylu

$$C_6H_2(NO_2)_3OCH_3,$$

ciało stałe, topiące się przy 65°. Ten środek wybuchowy, chemicznie obojętny jak trotyl, posiada prawie taką samą siłę wybuchową. Był stosowany na dużą skalę w Niemczech, które rozporządzają obfitemi ilościami alkoholu metylowego, gdyż mają poważne destylarnie drzewa.

Anilina. — Widzieliśmy poprzednio, w jaki sposób przechodzi się od nitrobenzolu do aniliny $C_6H_5NH_2$. Jest to ciecz bezbarwna, wrząca w temperaturze 184°; rozpuszczalna w wodzie, alkoholu i eterze; bardzo silna zasada, która daje z kwasem solnym chlorowodorek

jednofenyloaminy $(C_6H_5)NH_2HCl$, analogiczny do chlorku amonowego NH_3HCl. Ogrzewając pod ciśnieniem do 280° mieszaninę aniliny i $(C_6H_5)NH_2HCl$, otrzymujemy chlorowodorek dwufenyloaminy

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2HCl = NH_3 + NH(C_6H_5)_2HCl.$$

Sól ta, w obecności nadmiaru wody, wydziela kwas solny, gdyż dwufenyloamina jest bardzo słabą zasadą. $NH(C_6H_5)_2$ używa się do stabilizowania prochów nitrocelulozowych.

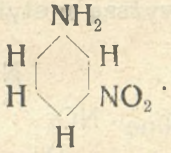
Dwufenyloamina może wprowadzić trzy grupy nitrowe do każdego z dwóch posiadanych rdzeni benzolowych. Otrzymujemy w ten sposób sześcionitrodwufenyloaminę, o punkcie topliwości około 240°, którą stosują w charakterze barwnika pod nazwą żółcieni złotej Niemcy używali ją do ładowania bomb awjacyjnych i torped. W rzeczywistości otrzymujemy powyższy środek wybuchowy, wychodząc z dwunitrochlorobenzolu i aniliny:

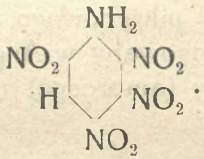
$$C_6H_5NH_2 + C_6H_3(NO_2)_2Cl = NH\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_3(NO_2)_2\end{matrix} + HCl.$$

Powstaje dwunitropochodna, którą poddajemy następnie silniejszemu nitrowaniu.

Anilina daje również nitropochodne i, w szczególności, trójnitropochodnę.

Możemy poza tem otrzymać, co jest rzeczą zgoła wyjątkową, drogą pośrednią, czteronitropochodnę. Czteronitroanilina, opatentowana w roku 1910 przez Flurscheima w Anglji, otrzymuje się, wychodząc z metadwunitrobenzolu, wytwarzanego przez bezpośrednie ni-

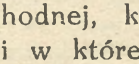
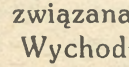
trowanie benzolu. Częściowa redukcja zapomocą dwusiarczku alkalicznego w roztworze wodnym przetwarza metadwunitrobenzol w metanitroanilinę  .

Przez bezpośrednie natomiast nitrowanie aniliny mielibyśmy przeważnie pochodne orto i para. Metanitroanilina, traktowana stężoną mieszaniną nitrującą, wiąże trzy nowe nitrogrupy i daje czteronitroanilinę  .

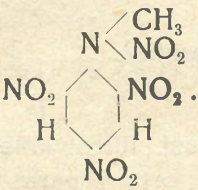
Jest to naturalnie bardzo silny środek wybuchowy, przewyższający pod tym względem kwas pikrynowy, wszelako mniej od niego czuły na uderzenie.

Użycie czteronitroaniliny nie rozwinęło się jednak, wskutek skomplikowanej fabrykacji oraz ze względu na zużywanie znacznych ilości kwasu azotowego.

Tetryl. — Kończąc pobieżny przegląd nitropochodnych grupy aromatycznej, wyłożymy schemat otrzymywania drugiej czteropochodnej, która posiada jeden tylko rdzeń benzolowy i w której jedna z nitrogrup jest związana z łańcuchem bocznym.

Wychodzimy z handlowej metyloaniliny, mieszaniny jednometyloaniliny  oraz dwumetyloaniliny  , otrzymywanej przez ogrzewanie w autokla-

wie, pomiędzy 200° i 220°, równych wagowo ilości aniliny, kwasu solnego i alkoholu metylowego. Nitrując powyższą metyloanilinę, otrzymujemy czteronitrometylo-



anilinę. Jest to ciało blado-żółte, nazywane również tetrylem, nierozpuszczalne w wodzie i topiące się w temperaturze 128°, silniejszy środek wybuchowy od kwasu pikrynowego, dość czuły na uderzenie. Tetryl był stosowany w Anglji i Niemczech, jako składnik pobudzający (amorçage) niektórych drugorzędnych detonatorów.

ROZDZIAŁ III.

Surowce mineralne.

Węgiel. Węgiel jest jednym z surowców prochu czarnego. Jego jakość ma znaczny wpływ na własności prochu i zależy od gatunku drzewa, z którego był otrzymany oraz od sposobu, w jaki został wypalony. We Francji, drzewem, wyłącznie używanym przy fabrykacji prochów wojennych, jest szakłak. W innych krajach stosują zwykle wierzbę i olchę.

Drzewo zawiera poważne ilości wody, zmieniające się wraz z porą roku, mogące dochodzić do 60% całej wagi. Obecność tej wody w czasie zwęglania drzewa powoduje rozchód dodatkowego paliwa, potrzebny do jej usunięcia. Kalkuluje się przeto lepiej sprowadzić uprzednio zawartość wody do minimum. Jest to jeden z powodów, dla których drzewo winno być ścinane, gdy ustało krążenie soków, a więc w zimie, w okresie czasu, kiedy zawartość w niem wody jest najmniejsza. Drzewo oczyszcza się z kory, ponieważ kora przeszkadza uchodzeniu wody, i zostawia, ułożone w stosach na powietrzu, w ciągu jednego do dwóch lat. Stosy spoczywają na podkładach, które izolują drzewo od ziemi. Zawartość wody sprowadza się w ten sposób mniej więcej do 20%.

Produkty uboczne. Zwęglanie odbywa się w zamkniętem naczyniu; wywołuje uchodzenie ciał lotnych, które od początku ogrzewania uchodzą jednocześnie

z zawartą w drzewie wodą. Destylat powyższy składa się z gazu (CO_2, CO, CH_4, H, N), wodnistej cieczy, octu drzewnego (mieszanina bardzo złożona, zawierająca w szczególności kwas octowy, aceton i alkohol metylowy) i smoły, zawierającej węglowodory i fenole.

Przy zwykłem zwęglaniu, prowadzonem w sposób najlepszego wyzyskania drzewa, temperatura osiąga i przekracza 400°, aby otrzymać maximum produktów ubocznych. Odwrotnie, przy preparowaniu węgla do fabrykacji środków wybuchowych, prowadzi się operację tak, żeby pozostawić w węglu określoną ilość ciał lotnych. Wypalając pomiędzy 270° i 300°, otrzymujemy węgiel rudy, stosowany do prochów myśliwskich.

Węgiel czarny do prochów wojennych wypala się pomiędzy 300° i 350°. Jego skład procentowy jest wtedy mniej więcej następujący: węgiel 73,5%, wodór 3,8%, tlen, azot, straty 22%, popiół 0,7%. Sto kilogramów suchego drzewa daje od 28 do 37% czarnego węgla.

Zwęglanie. Drzewo ogrzewamy w retortach poziomych, zgrupowanych po dwie w tym samym piecu. Wszystkie piece łączy się w jeden blok budowlany, celem zmniejszenia strat cieplnych.

W większości przypadków retorty są nieruchome; mają średnicę, wahającą się od 0,7 do 1 metra i długość 1,5 do 3 metrów; są zrobione z żeliwa lub blachy żelaznej.

Przy najracjonalniejszem urządzeniu ogrzewania (fig. 1), palenisko, w którem spalamy gazy destylacji z pewną ilością paliwa innego pochodzenia, znajduje się pomiędzy dwiema retortami. Dwie ściany murowane zabezpieczają retortę od płomieni.

Stosuje się również niekiedy retorty mechaniczne, z blachy, ustawione na kółkach. Piec ma wewnątrz szyny, po których te kółka toczą się, oraz obszerne drzwi, do wprowadzania retort naładowanych uprzednio drzewem. Retorta jest zaopatrzoną na tylnym końcu w rurkę, pokrytą wewnątrz glinką szamotową. Rurka wchodzi do przewodu, służącego do usuwania gazów.

Po skończonem wypalaniu sprowadzamy przed piec wózek, na który wciągamy retortę, aby odstawić ją na

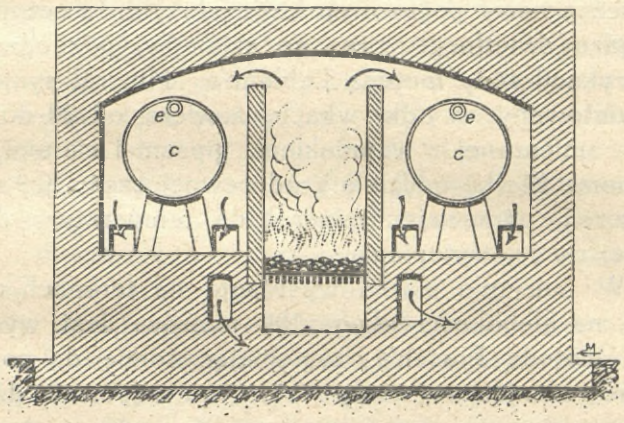


Fig. 1. — Piec o dwóch retortach do zwęglenia drzewa.

c, *c*, retorty. — *e*, *e*, rury do odprowadzania gazów.

kozły, gdzie węgiel stygnie. Należy mieć baczenie, aby gazy, uchodzące z rurki w pierwszych chwilach chłodzenia, zostały zapalone, dla przeprowadzenia trującego tlenku węgla na nieszkodliwy bezwodnik węglowy. Przy powyższych aparatach trudniej otrzymać produkty jednorodne, zato praca jest daleko mniej uciążliwą.

Węgiel, ochłodzony w retorcie, jest następnie sortowany, celem usunięcia kawałków źle wypalonych, kamieni i innych zanieczyszczeń, pochodzących z drzewa, poczem idzie do skrzyń. Świeżo przygotowany, może zapalić się samorzutnie, zwłaszcza w chwili proszkowania. Powinien być używany do fabrykacji co najmniej dopiero po czterech dniach.

Siarka. Siarka stosowana przy wyrobie prochów czarnych pochodzi prawie wyłącznie z siarki surowej, wydobywanej w Sycylji lub Luizjanie. Otrzymuje się również z masy pogazowej, która służyła do oczyszczania gazu świetlnego, oraz ze szlamów, pochodzących z fabrykacji sody metodą Leblanc'a. Minerał sycylijski, eksploatowany w odkrywkach, zawiera od 20 do 40% siarki, zmieszanej z wapniakiem, gipsem i ciałami bitumicznemi. Siarkę oddzielają od pewnej części jej zanieczyszczeń, ogrzewając minerał do temperatury dostatecznej do jej wytopienia.

W Luizjanie siarka występuje na terenach naftowych, na głębokości około 100 metrów. Jest wydobywana metodą Frasch'a, zagłębiając sondę do pokładu i wprowadzając do sondy rurę; rura zapewnia dopływ przegrzanej pary, przeprowadzającej siarkę w stan ciekły, oraz ścieśnionego powietrza, które wytłacza ciecz na powierzchnię. Siarka ta zawiera bardzo mało popiołu, posiada często zapach bitumiczny, wywołany śladami węglowodorów. Surowa siarka z Sycylji zawiera, zależnie odgatunku, od 2 do 5% zanieczyszczeń.

Rafinowanie siarki. Surowa siarka jest oczyszczaną przez destylację w żelaznych retortach, ogrzewanych na wolnym ogniu do 400°. Kocioł, umieszczony w tym samym bloku budowlanym i podgrzewany przez gazy,

które poprzednio ogrzewały retortę, zaopatruje tę ostatnią w roztopioną siarkę. Kondensowanie par siarki odbywa się w komorach murowanych. Jeżeli operacje zatrzymujemy dość często, aby ściany komór nie osiągnęły 100°, to siarka osadza się tam w postaci proszku. Jest to tak zwany kwiat siarczany, zawierający zawsze ślady kwasu siarkowego. Odwrotnie, przy prowadzeniu operacji bez przerwy, temperatura komór wzrasta powyżej 115° i pary siarki kondensują się w stanie ciekłym. W ostatnim wypadku zbieramy siarkę na zewnątrz komory zapomocą rurki, która odprowadza ciecz do żeliwnych zbiorników, gdzie się siarka zestala. W ten sposób otrzymujemy siarkę w laskach, najczystszą i wyłącznie używaną przy fabrykacji prochów wojennych.

Azotany. Azotanem, który odgrywa największą rolę przy fabrykacji materjałów wybuchowych, jest azotan sodu. Wychodząc z powyższego związku, wytwarzają zwykle inne azotany oraz kwas azotowy.

1. *Azotan sodu.* Azotan sodu, czyli saletra sodowa, pochodzi wyłącznie z Chili, gdzie jest wydobywany z pokładów, znajdujących się w pustyni, na południe od granicy Peru. Pokłady te występują pod warstwą 1-go do 3 metrów grubości, złożoną z kawałków wapniaka i drobnego piasku, pokrytą skorupą z ziemi ilastej i zwykłej soli. Pokład saletry, zwany „caliche", ma 3 metry grubości i zawiera od 20 do 25% czystego azotanu.

Azotan wydobywają z minerału przez ługowanie, po którem następuje zagęszczanie ługów. Saletra krystalizuje przy stygnięciu ługów i zawiera zwykle 95% czystego azotanu, 1 do 2% chlorku i siarczanu sodu, oraz

2 do 3% wody. Jest ekspedjowaną zwykle z Chili w specjalnych workach, które się nią przesycają. Worki opróżnione i porzucone w gromadach mogą uledz samozapaleniu, to też należy je złożyć na składzie dopiero po starannem wyszczotkowaniu i wyługowaniu, co pozwoli odzyskać znaczny procent azotanu oraz uwolnić włókno od impregnującej go saletry.

2. *Saletra potasowa.* Saletrę potasową znajdujemy na rumowiskach i starych murach, wystawionych na działanie wilgoci. W pewnych okręgach Indji i Cejlonu, gdzie na ziemię spada w nocy obfita rosa, którą w ciągu dnia słońce wyparowuje, saletra potasowa wytwarza się w dużej ilości i daje wykwity na powierzchni ziemi. Ługowanie ziemi lub materjałów zawierających saletrę dostarcza, po zagęszczeniu i ostudzeniu ługów, saletrę surową, która zawiera jeszcze do 20% ciał obcych.

Można również otrzymać KNO_3, wychodząc z saletry sodowej, przez podwójną wymianę z chlorkiem potasu.

Chlorek potasu przed wojną pochodził wyłącznie z pokładów, znajdujących się w Prusach, koło Stassfurtu, gdzie występuje w formie chlorku potasu i magnezu, zwanej karnalitem. Podobne pokłady zostały odkryte na krótko przed wojną w Alzacji.

Przy fabrykacji KNO_3 rozpuszczamy azotan sodu w równej wagowo ilości wrzącej wody i dodajemy stopniowo odpowiednią ilość chlorku potasu. Tworzy się saletra potasowa, łatwo rozpuszczalna we wrzącej wodzie, i chlorek sodu, który, nie będąc więcej rozpuszczalnym na gorąco aniżeli na zimno, osadza się.

Roztwór KNO_3, uwolniony od zwykłej soli, studzimy. Oddaje on wówczas większą część rozpuszczonego azotanu potasowego.

Saletra ta, zwana konwersyjną, jest czystszą od saletry indyjskiej; zawiera około 5% ciał obcych, chlorku, wody, chloranów i nadchloranów. W takim stanie jest jeszcze zbyt zanieczyszczoną, by mogła być stosowaną przy fabrykacji prochu czarnego. W szczególności, znajdujące się tam chlorki czynią ją hygroskopijną, co przeszkadzało by dobremu konserwowaniu się prochu. Surową saletrę należy rafinować, niezależnie od jej pochodzenia. Przy znaczniejszych domieszkach, najprzód skrapiamy saletrę wodą, nasyconą azotanem; woda porywa część chlorków. Rafinowanie odbywa się następnie przez rozpuszczanie we wrzącej wodzie, usuwanie piany i krystalizację.

Saletra rafinowana do fabrykacji prochów wojennych jest prawie chemicznie czystą: zawiera nie więcej jak $^1/_{1000}$ chlorku, $^1/_{10000}$ chloranu i $^3/_{1000}$ nadchloranu.

3. *Azotan amonowy.* Azotan amonowy wchodzi w skład licznych materjałów wybuchowych, w których jest dokładnie zmieszany z nitrozwiązkami. Najczęściej otrzymuje się przez bezpośrednie działanie kwasu azotowego na amoniak. Czasami, fabrykują go również na drodze podwójnej wymiany pomiędzy azotanem sodu i siarczanem amonu. Siarczan amonu jest rezultatem nasycania rozcieńczonego kwasu siarkowego parami amoniaku, wydzielającemi się przy fabrykacji gazu świetlnego lub koksu. Niezależnie od tego, jaką stosujemy metodę, otrzymujemy roztwór azotanu amonowego, który należy podgęścić na gorąco, aby zeń strącić przez chłodzenie $NH_4\ NO_3$. W czasie podgęszczania, uskutecznianego w naczyniach żeliwnych lub glinowych, azotan może się nieco rozłożyć i wydzielić małą ilość kwasu azotowego, który atakuje aparaturę. Skutki tego rozkła-

du zwalczamy, dodając do cieczy małą ilość amoniaku.

Chlor, chlorany i nadchlorany. Metody chemiczne wytwarzania chloru i jego pochodnych, opisywane we wszystkich elementarnych podręcznikach chemji, są niemal zupełnie zarzucone obecnie i zastąpione przez metody elektrolityczne. Metody te dają chlor czysty i stosunkowo nie drogi.

Wychodzimy z chlorku sodu czyli soli kuchennej. Przez jej roztwór przechodzi prąd elektryczny. Sól rozkłada się na chlor i sód. Chlor wydziela się na elektrodzie, która wprowadza prąd do roztworu, to jest na anodzie, a sód—na elektrodzie, przez ktorą prąd uchodzi, to jest na katodzie. Wydzielony metal reaguje natychmiast z wodą roztworu, dając sodę żrącą i wodór. Jeżeli aparat jest urządzony w ten sposób, że wydzielający się w ośrodku cieczy chlor styka się z sodą żrącą, to zachodzi następująca reakcja:

$$2Cl+2NaOH=NaCl+NaClO+H_2O$$

Obok chlorku sodu otrzymujemy jednocześnie podchloryn sodu, którego roztwór stanowi wodę Javel'a, stosowaną do bielenia. Przy nadmiarze Cl, w obecności pomocniczych środków utleniających (roztworu dwuchromianu sodowego, zaprawionego kwasem solnym) i w temperaturze 60—80°, ulega rozkładowi z kolei podchloryn:

$$3NaClO=2NaCl+NaClO_3$$

Otrzymujemy w ten sposób chloran sodu $NaClO_3$. Przez elektrolizę chloranu w zwykłej temperaturze, przy dużych gęstościach prądu, w ośrodku niealkalicznym, powstaje nadchloran $NaClO_4$.

Dla wytworzenia chloranu i nadchloranu potasu wychodzimy z chlorku potasu. Co do nadchloranu

amonowego, to on wytwarza się przez podwójną wymianę pomiędzy siarczanem amonu i nadchloranem sodu. Powyższemi metodami otrzymujemy roztwory chloranu lub nadchloranu wolne od chloru, co ułatwia następne operacje, pozwalając na wydzielenie tych soli.

Fabrykacja chloranów i nadchloranów odbywa się we Francji w Chedde (Haute-Savoie) metodami, opartemi na patentach Lederlin'a i Corbin'a.

Górnicze materjały wybuchowe, przyrządzone z tych soli, znajdują się w handlu pod nazwą szeddytów.

Jeżeli chcemy otrzymać przez elektrolizę chlor, a nie jego produkty reakcji z sodą żrącą, to należy niedopuścić do tego, aby chlor stykał się z roztworem powstającej na katodzie sody.

Liczne patenty, dążące do powyższego celu, stosują dwa typy urządzeń. Pierwszy typ był używany z początku przy metodzie Hargreaves'a i Bird'a. Tu skrzynia, w której zachodzi elektroliza, jest przedzielona porowatą diafragmą na dwie części; w jednej znajduje się anoda, a w drugiej katoda. Diafragma, stale przepojona cieczą, zezwala na przepływ prądu, lecz sprzeciwia się dyfundowaniu sody żrącej ku anodzie. W najnowszych aparatach anoda jest z prasowanego grafitu, katoda z żelaza, diafragma zaś składa się zasadniczo z płócien azbestowych. Słoną wodę, która zawiera około 25% NaCl, uwalniają uprzednio od małych ilości obecnego tam siarczanu, przez traktowanie chlorkiem baru. Elektroliza zachodzi w temperaturze 70°, przy napięciu 3 do 3,5 wolt i gęstości prądu 5 amperów na decymetr kwadratowy anody. Otrzymujemy w ten sposób 280 gr. chloru i około 100 litrów wodoru na kilowatt — godzinę. Chlor ten jest bardzo czysty: zawiera poniżej 5% zanieczyszczeń, na które składają się: bezwodnik węglowy, powietrze i niecały procent wodoru. W roztworze, wyciekającym ze skrzyni, są tylko ślady chloranu, 4 do 5% sody żrącej i 17 do 20% nierozłożonego NaCl. Roztwór ten odparowujemy, przyczem większa część chlorku osadza się. Chlorek myjemy na filtrze ssącym, z powrotem rozpuszczamy

i kierujemy ponownie do elektrolizy. Produkt ostateczny, będący handlową sodą kaustyczną 45° Bé, wykazuje około 50% NaOH i 1 — 2% chlorku.

Drugi typ urządzeń, gdzie chlor nie styka się z sodą żrącą, był stosowany nasamprzód przy metodzie Castner-Kellnera; katodę ma z rtęci. Sód, zamiast wydzielać się w roztworze, wiąże się z rtęcią na ortęć. Elektroliza zachodzi w temperaturze około 40°. W przybliżeniu potrzeba 1500 kg rtęci przy produkcji dziennej 200 kg chloru. Dodatnią stroną powyższej metody jest to, że daje odrazu ług sodowy wolny od chloru.

Kwas siarkowy. — Kwas siarkowy odgrywa niezmiernie ważną rolę przy fabrykacji materjałów wybuchowych, nie dla tego, aby wchodził w skład tych substancyj, lecz ponieważ jest niezbędnym środkiem pomocniczym przy nitrowaniu: produkcja jednej tonny kwasu pikrynowego zużywa 2900 kg kwasu siarkowego.

Prażenie pirytów. — H_2SO_4 produkuje się obecnie niemal wyłącznie, wychodząc z minerałów, zawierających siarczki: z piritów FeS_2 lub blendy ZnS. Siarka ta jest tańszą od siarki rodzimej z Sycylji lub Ameryki. Minerały powyższe prażą w strumieniu powietrza, które przeprowadza siarkę w bezwodnik siarkawy SO_2, a metal w tlenek. Prażenie zachodzi metodycznie, przy krążeniu powietrza w kierunku odwrotnym do przesuwania rudy, w piecach ręcznych lub mechanicznych. W tych ostatnich mieszadła, poruszane przez wał, wzruszają i przesuwają masę.

Blenda cynkowa zawiera zaledwie od 25% do 30% siarki. Wydobywanie cynku z blendy zmusza do jej prażenia i jedynie ubocznie zużytkowujemy utworzony wówczas bezwodnik siarkawy do fabrykacji kwasu siarkowego. Ciepło, wydzielające się przy spalaniu siarki w blendzie, nie wystarcza, aby zapewnić prażenie i piec trzeba ogrzewać przez oddzielne palenisko.

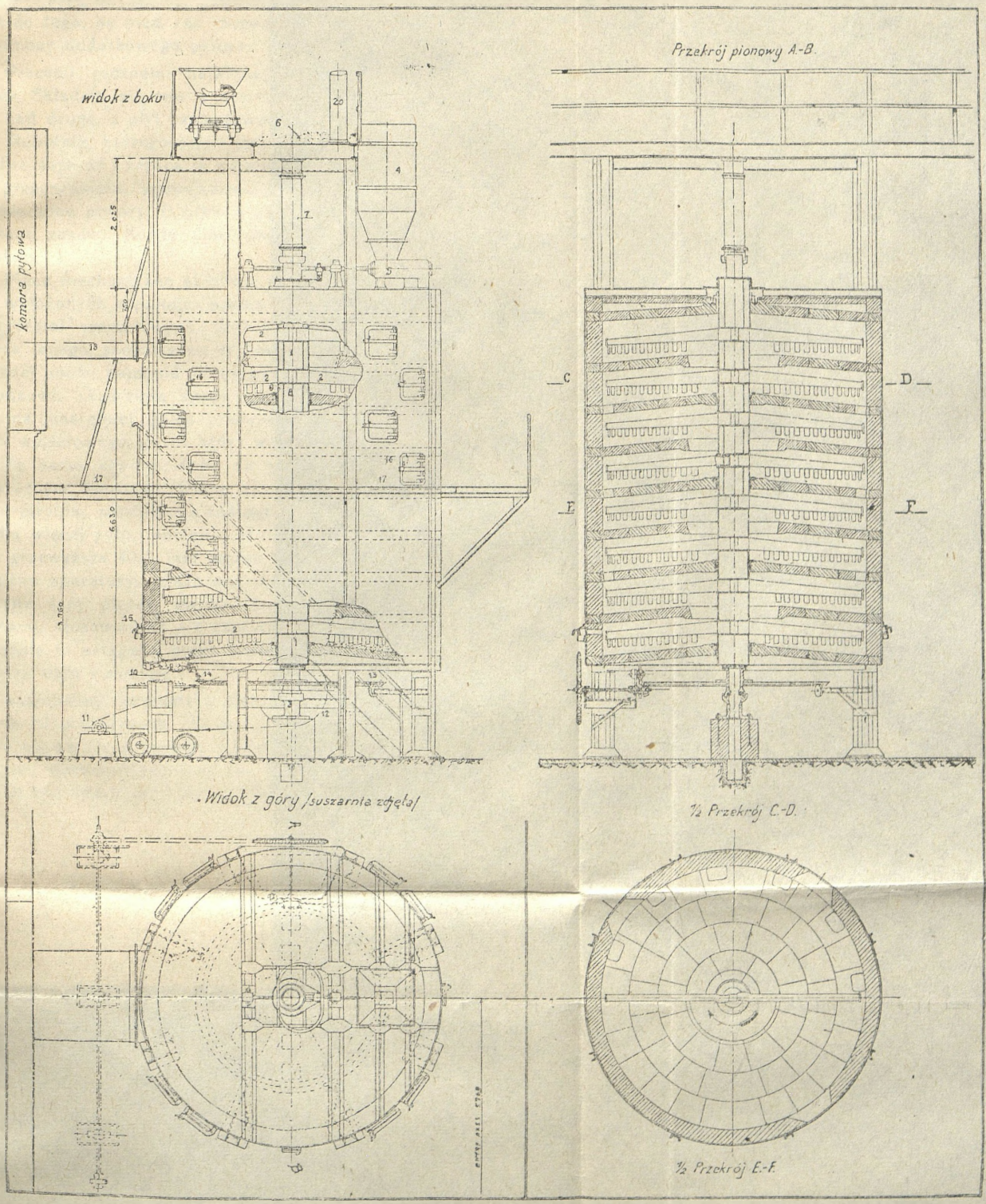


Fig. 2. — Mechaniczny piec pirytowy systemu René Moritz'a, z powietrznem chłodzeniem ramion *).

*) Katalog René Moritz'a.

Piryt ma 40 do 50% siarki użytecznej; jest to minerał zwykle używany przy fabrykacji H_2SO_4. Prażenie pirytu, daleko zasobniejszego w siarkę od blendy, powoduje wydzielenie dostatecznej ilośc ciepła do tego, by piec, raz rozpalony, był czynny w dalszym ciągu bez pomocy dodatkowego paliwa.

Piecami ręcznemi najwięcej rozpowszechnionemi są piece Maletra. Składają się one z szeregu jakby półek, umieszczonych jedna nad drugą, z płyt szamotowych. Rudę wprowadza się u góry pieca. Robotnik, którego praca jest tu dosyć uciążliwą, masę miesza przesuwa naprzód i zrzuca ją na następną półkę przy pomocy ręcznego przegarniacza, wprowadzanego do pieca przez odpowiednio rozmieszczone otwory. Dopływ powietrza do pieca można regulować zapomocą zasów. Każdy piec przepala 300 kg pirytu w ciągu 24 godzin.

Piece mechaniczne składają się z dużych cylindrów blaszanych, wyłożonych wewnątrz szamotem i utrzymujących szereg półek z ciegieł szamotowych. Wał pionowy pieca posiada ramiona z żelaza lanego, zaopatrzone w drapacze, które przegarniają masę na każdej półce; najprzód przesuwają rudę na jednej z nich z boków ku środkowi, skąd ruda spada na dolną półkę przez odpowiedni otwór; na następnej półce przesuwają od środka ku bokom, do otworu wyjściowego, przez który wypalona masa sypie się jeszcze niżej. Te same otwory służą do przepływu powietrza, krążącego w odwrotnym kierunku. Piece te, budowane zwykle do spalania 10 tonn pirytów, zmniejszają znacznie siłę roboczą, lecz podobno wytwarzają więcej pyłu, aniżeli piece ręczne. Ponieważ temperatura gazów przewyższa 400°, jest przeto trudność zapobieżenia atakowaniu żeliwa aparatury: żelazo lane ma tendencję wiązania się z siarką. Rozliczne typy pieców mechanicznych odróżniają się wzajemnie sposobami, stosowanemi dla zapewnienia chłodzenia wału i ramion. Chłodzenie to osiągamy przez krążenie zimnego powietrza lub wody wewnątrz wału i ramion.

Nadmieńmy wreszcie o piecu Bracq-Laurent, różniącym się znacznie od poprzednich. Ma on jeden trzon spiralny, po którym minerał zsuwa się w sposób ciągły. Wał pieca porusza się ruchem złożonym, obrotowo-postępowym, i masę przegarnia drapaczami. Zdaniem wynalazcy, piec ten powinien dawać mniej pyłu od innych typów.

Gazy, uchodzące z pieców różnych systemów, zawierają od 5 do 8% bezwodnika siarkawego, azot, tlen w nadmiarze, ślady bezwodnika węglowego, związki arsenowe oraz pył. Pył usuwamy, zmuszając gazy do przepływu przez komory murowane, mające wewnątrz przegrody; pył w nich osiada.

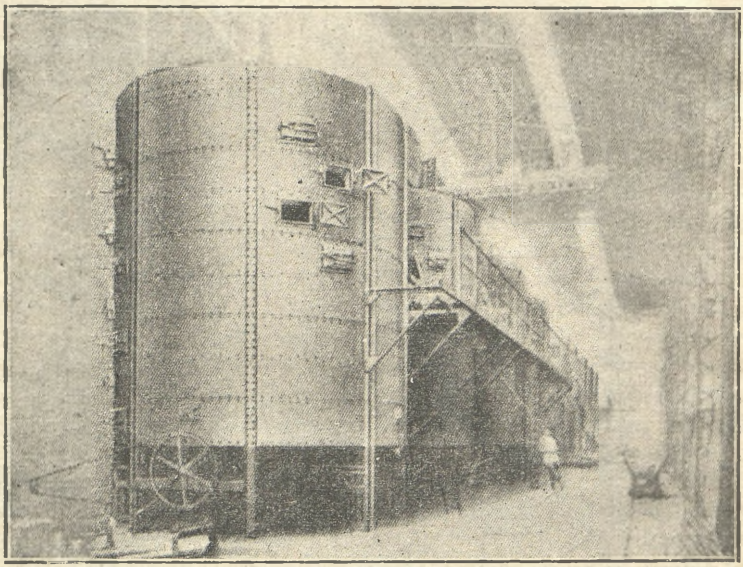


Fig. 3. — Baterja pieców pirytowych systemu René Moritz'a *).

Następnie odbywa się utlenianie bezwodnika siarkawego na bezwodnik siarkowy. Jakkolwiek proces ten wydziela 32 kolorje, nie może być przeprowadzony bez zastosowania katolizatora. W użyciu są dwie metody ogólne.

*) Katalog René Moritz'a.

Utlenianie bezwodnika siarkawego. — Pierwsza metoda, tak zwana metoda komorowa, stosuje jako katalizator tlenki azotu; jest opisaną we wszystkich elementarnych podręcznikach chemji.

Na aparaturę komorową składają się:

1° Wieża zwana Gloverem; znajduje się bezpośrednio za komorami pyłowemi. Tu gazy, spotykając rozcieńczony kwas siarkowy, wysycony parami nitrowemi, stygną i zagęszczają go do 60° Bé. W Gloverze reakcja utleniania SO_2 już się rozpoczyna i tutaj wytwarza się 15 do 20% całkowitej ilości H_2SO_4.

2° Komory sześcienne, których ściany z blachy ołowianej są zawieszone wewnątrz zbiorników, również z ołowiu, napełnionych kwasem. Jedno urządzenie ma zazwyczaj trzy komory, pierwszą o pojemności od 3000 do 6000 m^3 i dwie następne o połowę mniejsze. Trzy czwarte reakcji jest ukończone u wylotu pierwszej komory. U szczytu komór rozpylamy potrzebną do reakcji wodę.

3° Wentylator z ołowiu, zapewniający krążenie gazów.

4° Wreszcie, 2 lub 3 wieże, zwane Gay-Lussacami, wypełnione koksem. U szczytu wkraplamy do nich część kwasu, pochodzącego z Glovera. Kwas ten wymywa nitroprodukty z gazów odpadkowych; idzie następnie do Glovera, gdzie z powrotem wprowadza schwytane nitrozwiązki do obrotu gazowego.

Glover otrzymuje ponadto część kwasu, powstałego w komorach i zebranego w ich zbiornikach. Uzupełniamy tu również kwas azotowy, w ilości odpowiadającej nieuniknionym przy jego rekuperacji stratom.

Na kilogram spalonej siarki zużywa się 2,25 kg wody. Przyjmują zwykle, że na metr sześcienny komory, w ciągu 24 godzin, przypada produkcja 2,5 kg do 3 kg monohydratu siarkowego. Zużycie kwasu azotowego, wyrażonego w saletrze sodowej, wynosi wówczas od 2 do 2,5% wagi siarki, spalonej w pirycie. Komora czołowa posiada temperaturę 60 do 65°.

W niektórych instalacjach (patenty Mille Packard'a) komory mają kształt ściętych stożków. Celem intensywniejszego chłodzenia ścian, skrapia się je od wewnątrz wodą. Możemy wtedy zwiększyć produkcję, przypadającą na metr sześcienny komory, bez obawy, że ołów komór będzie atakowany. Sprawność Gay-Lussaców

trzeba wówczas powiększyć tak, aby utrzymać dostateczną rekuperację związanego azotu.

Przy wyjściu z pieców gazy zawierają od 7 do 8% bezwodnika siarkawego oraz taki nadmiar powietrza, że po Gay-Lussacach pozostaje w nich jeszcze 7 do 8% tlenu.

Metoda komorowa daje: 1° kwas komorowy 50 do 55° Baumé, 2° kwas Glovera 60 do 62° Baumé. Kwas Glovera uwolnił gazy od pyłu, nieosadzonego w komorze pyłowej, i jest dość zanieczyszczony; zawiera w szczególności znaczną ilość arszeniku. Ponieważ przy fabrykacji materjałów wybuchowych używa się kwas 66° Bé, zawierający 92 do 93% monohydratu, przeto, dla osiągnięcia powyższego składu, trzeba zastosować urządzenia do zagęszczania kwasu. Z działaniem tych urządzeń zapoznamy się nieco później.

Metoda kontaktowa utleniania bezwodnika siarkawego. — Przy drugiej metodzie utleniania bezwodnika siarkawego, zwanej kontaktową, używa się w charakterze katalizatora platynę silnie rozdrobnioną. Cechą charakterystyczną metody tej jest utlenianie w nieobecności wody i dostarczanie wskutek tego nie kwasu siarkowego, mniej lub więcej rozcieńczonego, lecz bezwodnika siarkowego. SO_3 zaabsorbowane przez H_2SO_4 może dać mieszaninę, zawierającą jeszcze wolny bezwodnik, rozpuszczony w monohydracie siarkowym. Mieszaninę tę nazywamy oleum.

Oleum jest potężnym środkiem odwadniającym; pozwala wzmocnić do pierwotnej koncentracji kwasy odpadkowe, do których nitrowanie wprowadziło wodę; pozwala również, zapomocą zwykłego stężonego kwasu azotowego (6 do 8% H_2O), przyrządzić mieszaninę nitrującą, zawierającą nie więcej 1 do 2% wody. Oleum 20%-e zawiera 20% wolnego SO_3.

Pierwszy patent, dotyczący powyższej fabrykacji, był wzięty przez Philipps'a z Brystolu w roku 1832; lecz dopiero Badische Anilin und Soda Fabrik metodę wykończyła, określając najlepszą temperaturę reakcji oraz przeważający wpływ zawartych w gazach za-

nieczyszczeń na obniżenie wydajności, zwłaszcza wpływ arsenu w formie arsenowodoru AsH_3.

Rozliczne, stosowane obecnie metody kontaktowe, różnią się wzajemnie aparaturą do oczyszczania gazów, formą mas katalitycznych i sposobem absorbowania SO_3. Opiszemy teraz instalację, którą zbudowało przedsiębiorstwo Simon-Carvés i która odpowiada metodzie Grillo.

Instalacja Simon-Carvés. — Spalanie pirytów odbywa się w tych samych piecach, co przy systemie komorowym. Należy jednak pamiętać, że wytwórnie kontaktowe, jako wytwórnie nowoczesne, używają wyłącznie pieców mechanicznych. Gazy, uchodzące z pieców, są uwalniane w komorach murowanych od większej części porwanego pyłu. Zawierają one jeszcze parę wodną, pochodzącą z powietrza lub wilgoci pirytów, trochę kwasu siarkowego (około 5%) i kwas arsenawy. Celem dalszego czyszczenia, należy je przedewszystkiem ochłodzić, co osiągamy, przesyłając gazy do dużych wież, podobnych do Gloverów metody komorowej, skrapianych wewnątrz kwasem 55 — 60° Bé. Kwas ten zbiera się u dołu wieży, gdzie krąży w misie ołowianej, otoczonej zimną wodą, stygnie i znowu jest odsyłany na szczyt Glovera. W Gloverze zbieramy również większą część H_2SO_4, znajdującego się już w gazie; wagowo więc ilość krążącego kwasu siarkowego wzrasta i ten ostatni nasyca się wymytym z gazów kwasem arsenawym. H_2SO_4 odnawiamy przez dodawanie stężonego kwasu, pochodzącego z kolumn do suszenia, wzamian czego usuwamy odpowiednią ilość kwasu zużytego. Gazy wchodzą do Gloverów, mając temperaturę 250 — 300°, i stamtąd uchodzą o temperaturze 40 do 60°. Glovery są często zapychane pyłem; oczyszczamy je strumieniami wody lub słabego kwasu. Operacja ta obniża moc kwasu, który inaczej miałby tendencję do zagęszczania się.

Gazy przenikają następnie do płóczek wieżowych. Są to, podobnie jak Glovery, wieże z ołowiu, wyłożone cegłą kwasoodporną; mają 9 metrów wysokości i 3,5 m średnicy. Płóczki zraszamy wewnątrz co 20 minut przez wkraplanie 1000 litrów kwasu 30° do 40° Baumé. Przy powyższem stężeniu kwas siarkowy najlepiej rozpu-

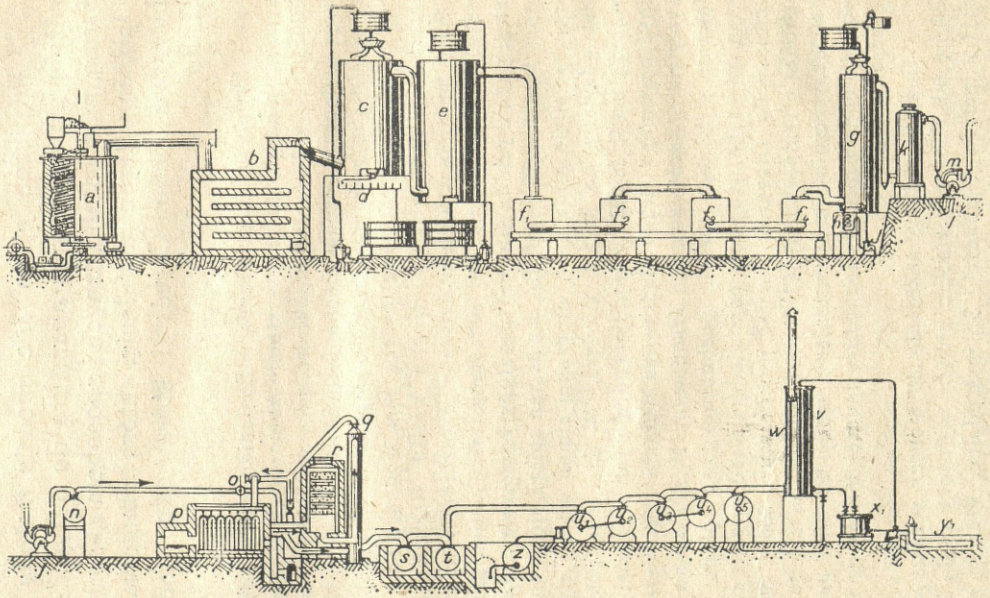


Fig. 4. — Fabrykacja oleum, instalacja Simon—Carvés.

a, Piec pirytowy. — *b*, Komora pyłowa. — *c*, Glover. — *e*, Płóczka wieżowa. — *f*, Filtry koksowe. — *g*, Wieża do suszenia. — *k*, Skruber. *m*, Wentylator. — *n*, Skruber. — *p*, Podgrzewacz. — *q*, Wymieniacz ciepła. — *r*, Kolumna kontaktowa. — *s*, *t*, Chłodnice. — *u*, Bębny absorbcyjne. — *w*, Wieże absorbcyjne. — *x*, Mieszarki.

szcza kwas arsenawy. H_2SO_4 posiada dążność do zagęszczania się i nasycania arsenem, jest odnawiany przez dodanie wody i kwasu rozcieńczonego.

Gazy przechodzą następnie przez serję filtrów koksowych, składających się z dużych skrzyń ołowianych, wypełnionych koksem. Tutaj pozbywają się one resztek pyłu i porwanych kropelek wody. Przy wyjściu z filtrów powinny być kompletnie przezroczyste. Wówczas przystępujemy do suszenia gazów w wieżach podobnych do płóczek, ale skrapianych stężonym kwasem, około 65,°5 Bé, który pochłania ich wilgoć. To suszenie wprowadza do gazów krople kwasu, szkodliwie działające na masy kontaktowe i usuwane w specjalnym oczyszczalniku. Oczyszczalnik składa się z jednej lub wielu komór blaszanych, wypełnionych kawałkami krzemienia, cegłami kwasoodpornemi lub koksem. Ponieważ gazy po tej operacji są już suche, przeto reszta aparatury jest z blachy lub żeliwa.

Jak widzimy, oczyszczanie obejmuje następujące fazy: osadzenie pyłu, chłodzenie, mycie, filtrowanie, suszenie i ponowne filtrowanie.

Gazy przechodzą następnie do wentylatorów, które zapewniają ich krążenie w aparaturze. Wentylatory są aparatami obrotowemi, z żeliwa, dostarczającemi prawie stałe objętości gazu, nawet przy znacznych zmianach pokonywanego oporu.

Przy wejściu, gazy dają depresję 40 do 60 milimetrów, przy wytłaczaniu zaś — ciśnienie 1 metra wody. Kolejno za wentylatorem znajduje się oczyszczalnik, analogiczny do oczyszczalnika stosowanego po wieży do suszenia, dla ewentualnego zatrzymywania porywanego przez gazy smaru wentylatora.

Podgrzewanie gazów. — Temperatura najbardziej sprzyjająca katalizie znajduje się wpobliżu 450°; przeto, zanim prześlemy gazy do kolumny kontaktowej, trzeba je ogrzać do powyższej temperatury. W tym celu, przy puszczaniu w ruch instalacji kontaktowej, kierujemy gazy do podgrzewacza. Podgrzewacz składa się z szeregu rur żeliwnych, ogrzewanych zapomocą paleniska albo przez generator gazowy. Gdy instalacja jest już w ruchu, unikamy zwykle tej straty paliwa: stosujemy do podgrzewania gazów, przed ich zetknięciem się z masą kontaktową, ciepło utleniania bezwodnika siarkawego. W tym celu gazy, które idą do kolumny kontaktowej i które stamtąd wracają, przechodzą przez wymieniacz ciepła.

Wymieniacz składa się zasadniczo z szeregu rur stalowych; wewnątrz przepływają naprzykład gazy, które trzeba podegrzać, a wokoło rur — gazy gorące. Przy starannej zewnętrznej izolacji cieplnej kolumny kontaktowej, wymieniacza ciepła i łączących przewodów, otrzymujemy dostateczną temperaturę u wejścia do kolumny bez użycia paliwa.

W niektórych instalacjach, stosujących piece do spalania wolnej siarki, gdzie komory pyłowe są zredukowane do minimum, podgrzewanie gazów przed katalizą odbywa się na koszt ciepła gazów z pieców pirytowych. Instalacja powinna być wówczas urządzoną w ten sposób, aby kolumny kontaktowe znajdowały się wpobliżu pieców pirytowych i Gloverów.

Kolumny kontaktowe i kataliza. — Gazy podgrzane do 280 — 300° przenikają następnie do kolumny kontaktowej, gdzie zachodzi kataliza. Kolumna składa się z cylindra blaszanego z podwójnemi ścianami, o średnicy 2 mtr. Gazy wchodzą z dołu, podnoszą się do góry w przestrzeni obrączkowej pomiędzy dwiema ścianami i z powrotem opuszczają się do środka kolumny po przez masę kontaktową. Masa jest rozłożoną na licznych denkach z blachy dziurkowanej.

Masę kontaktową stanowi rozdrobniona platyna, umieszczona na powierzchni ciała pomocniczego, nieczynnego (azbestu lub bezwodnego siarczanu magnezu). Przy stosowaniu siarczanu magnezu jako ciała pomocniczego, masę przygotowujemy w sposób następujący: uwodniony siarczan handlowy prażymy w temperaturze 400°, następnie przesiewamy tak, aby otrzymać tylko ziarnka o średnicy 5 do 20 mm. Ziarnka te skrapiamy wodnym roztworem kwasu chloroplatynowego, zawierającego w jednym litrze od 10 do 20 gr platyny. Ziarnistą masę platynową suszymy dziesięć minut przy 350° — 400°, do zawartości 3% wody, i wprowadzamy do kolumny kontaktowej. Pod działaniem pierwszych partyj bezwodnika siarkawego zachodzi następująca reakcja:

$$PtCl_4 + 2SO_2 + H_2O = Pt + 4HCl + 2SO_3.$$

Kwas chlorowodorowy i bezwodnik siarkowy uchodzą, pozostawiając na powierzchni ziarnistej masy nalot platynowy. 10 kilogramów platyny na jednej tonnie siarczanu magnezu pozwala utlenić przy dobrej wydajności, w ciągu 24 godzin, bezwodnik siarkawy, wytworzony przez spalenie 7 tonn pirytów 49%-ych. W górnej części kolumny, na pierwszej warstwie masy platynowej, utrzymujemy

temperaturę około 480°. W dolnej części aparatu temperatura wynosi jeszcze 340° do 360°.

Chłodzenie gazów.—Gazy idą następnie do wymieniacza ciepła, gdzie ich temperatura spada mniej więcej do 200°. Chłodzenie gazów uzupełniamy do 70° w chłodnicach. Są to zbiorniki blaszane, umieszczone w zimnej wodzie. W każdym razie, nie należy nigdy obniżać temperatury poniżej 41°, gdyż mógł by osadzić się wtedy stały bezwodnik i zapchać przewody.

Wydzielenie bezwodnika.— Z kolei przechodzimy do wydzielenia z gazów zawartego w nich bezwodnika siarkowego. Jakkolwiek SO_3 w stanie pary wytwarza z wodą duże ilości ciepła, woda rozpuszcza go bardzo słabo. Kwas siarkowy 97 — 100% pochłania bezwodnik gwałtownie. Absorbowanie SO_3 uskuteczniamy przeto, wprowadzając strumień gazów w zetknięcie z kwasem siarkowym, który krąży w odwrotnym kierunku. H_2SO_4, początkowo 97 — 99-o procentowy, wzbogaca się stopniowo w bezwodnik tak, że przy wyjściu z aparatury zawiera od 20 do 25% wolnego SO_3. Operację prowadzimy najprzód w poziomych bębnach absorbcyjnych. Są to wielkie cylindry blaszane, o pojemności około dwunastu metrów sześciennych, gdzie gazy stykają się z kwasem. Duża pojemność bębnów pozwala na stosowanie dużych ilości kwasu. Stężenie H_2SO_4 może zmieniać się jedynie powoli i przeto reguluje się dość łatwo.

Pochłanianie SO_3 kończymy w wieżach absorbcyjnych, pionowych cylindrach blaszanych, wypełnionych przeszkodami z kamionki. Pompy wywołują stałe krążenie w wieżach kwasu 97—99%-go. Gazy przechodzą następnie do ostatniego oczyszczalnika, podobnego do oczyszczalników umieszczonych po wieżach do suszenia, i są wreszcie usuwane na zewnątrz.

Przy powyższej fabrykacji znaczną ilość bezwodnika przeprowadzamy w kwas, co wymaga dodania pewnej ilości wody. Dolewanie wody uskutecznia się, czerpiąc stale kwas ze zbiorników absorbcyjnych, gdzie jest on bliskim, lecz słabszym od 100%-go, i mieszając go z wodą w kadzi do rozcieńczania, tak, aby obniżyć stężenie kwasu do 97 — 98%.

Kwas w ten sposób rozcieńczony i oziębiony w wężownicach, otoczonych zimną wodą, jest znowu ekspedjowany do ostatnich aparatów absorbcyjnych.

Powyższy pobieżny wykład może dać jedynie słaby obraz, jak skomplikowaną jest tego rodzaju fabrykacja, gdzie wszystkie części składowe są wzajemnie uzależnione i winny być regulowane z drobiazgową starannością.

Kwas azotowy. — Przy fabrykacji materjałów wybuchowych stosuje się zwykle kwas azotowy 92—94%, to jest 48° Baumé, i niekiedy, naprzykład przy jednonitrowaniu, kwas więcej rozcieńczony, 40—42° Bé, czyli 65-io procentowy.

Wytwarzanie kwasu azotowego z saletry sodowej.— Do początku bieżącego stulecia kwas azotowy był fabrykowany wyłącznie z saletry sodowej.

Przy traktowaniu saletry kwasem siarkowym na gorąco, kwas azotowy uwalnia się i wydziela w postaci par, które poddajemy kondensacji. W retorcie pozostaje mieszanina obojętnego siarczanu sodowego i bisulfatu. Bisulfat stapiamy przy końcu operacji przez silniejsze ogrzewanie i usuwamy z retorty rurą, służącą do opróżniania tej ostatniej.

Aparatura. — Rozkład saletry kwasem siarkowym zachodzi w retorcie z żelaza lanego, umieszczonej w piecu murowanym i ogrzewanej wprost węglem lub gazem generatorowym.

Retorta składa się zwykle z 2 części. Jedna część—dolny zbiornik — jest zaopatrzona w rurę do usuwania bisulfatu. Rurę w czasie operacji zamyka żeliwna zatyczka, odpowiednio umocowana i zalepiona glinką. Wypukła pokrywa, stanowiąca górną część retorty, ma właz do zarzucania saletry, zamykany żeliwnym czopem, otwór dla dopływu kwasu siarkowego, drugi otwór na termometr i wreszcie rurę, odprowadzającą pary kwasu azotowego.

Żeliwo wytrzymuje należycie działanie ciekłej mieszaniny siarkowo-azotowej, zawartej w retorcie, oraz pary kwasu azotowego, lecz nie może być w dalszym ciągu stosowane tam, gdzie kwas azotowy mógłby się kondensować, przeto następna część aparatury jest z kamionki. Ta część obejmuje:

1° Balon bezpieczeństwa. Gdy operacja jest źle prowadzona i reakcja ma przebieg burzliwy, ciecz, przelewająca się z retorty, unosi z sobą bisulfat i saletrę, lecz jest zatrzymaną w powyższym balonie i nie zanieczyszcza skondensowanego kwasu azotowego.

2° Urządzenie do kondensacji. Początkowo składało się z rur kamionkowych i balonów, chłodzonych przez otaczające powietrze. Obecnie są w użyciu wężownice z kamionki lub stopionego kwarcu, umieszczone w kadziach z wodą, albo też rury z ferrosilicjum, skrapiane wodą.

3° Urządzenie do utleniania i skraplania par nitrowych. Pod wpływem ciepła, w obecności kwasu siarkowego, niewielka ilość wytworzonego kwasu azotowego ulega rozkładowi na tlenek azotu i tlen. Te pary nitrowe rozpuszczają się częściowo w skroplonym kwasie. Uwalniamy go od nich, wdmuchując powietrze do odbieralników kwasowych.

Przy systemie Skoglunda usuwanie par nitrowych uskutecznia się nie wdmuchiwaniem powietrza, lecz przesyłając skroplony kwas na szczyt wieży, przez którą przepływają z dołu do góry pary, podlegające kondensacji. Wszystkie pary nitrowe są kierowane do szeregu kolumn kamionkowych, wypełnionych koksem lub materjałami kwasoodpornemi. Gazy przechodzą przez kolumny z dołu do góry. Na szczyt ostatniej kolumny tłoczymy wodę, która, w obecności tlenu i pozostałych par nitrowych, znajdujących się jeszcze w gazach, tworzy z powrotem rozcieńczony kwas azotowy. Kwas ten, zebrany w monte—jus, idzie na szczyt przedostatniej kolumny i przechodzi przez nią, wzbogacając się znowu w monohydrat azotowy. Ciecze krążą w ten sposób dalej, w kierunku odwrotnym do gazów, aż do pierwszej kolumny, gdzie są zbierane. Końcowe stężenie kwasu, otrzymanego w powyższych wieżach kondensacyjnych, zależy od ilości par nitrowych w gazach i w omawianym przez nas wypadku wynosi 20° do 30° Baumé.

Jako zastosowanie tych ogólnych zasad opiszemy obecnie aparat Valentiner'a, opatentowany w Niemczech około dwudziestu lat temu.

System Valentiner'a. — Destylacja zachodzi tu w próżni. Aparatura jest skomplikowaną, lecz zastosowanie próżni czyni desty-

łację szybszą, zmniejsza wytwarzanie się par nitrowych i, zapobiegając wszelkim stratom par kwasowych wskutek nieszczelności połączeń, daje instalację wzorową z punktu widzenia hygjeny.

Jeden piec zawiera dwie retorty. Każda retorta jest połączona kolejno z balonem bezpieczeństwa i dwiema wężownicami, umieszczonemi jedna nad drugą. Skroplony kwas i gazy wchodzą następnie, przez odpowiednie nastawienie potrójnych kranów, do kolektora o pojemności 1000 litrów lub do balonu pomocniczego. Potem pary, pochodzące z dwóch retort, łączą się i przepływają przez ostatnią wężownicę, zwaną wężownicą tylną. Za nią znajduje się baterja z 16 balonów. Wszystkie nieparzyste numery baterji są próżne; 6 pierwszych balonów parzystych — napełnione słabym kwasem, a dwa ostatnie — mlekiem wapiennem 12° Baumé. Stąd gazy przenikają do balonu, poprzedzającego bezpośrednio pompę próżniową. Pompa ta jest z żeli..a. Dla zabezpieczenia od nagryzającego działania par, przy wytwarzaniu próżni w aparaturze, ssie ona ług sodowy do specjalnej skrzyni, wytłaczając jednocześnie pary do komina wyciągowego.

Baterja 16 balonów funkcjonuje jak wieża kondensacyjna. W obecności wprowadzonej do tych balonów wody, ulegają kondensacji pozostałe ślady kwasu azotowego. Pary nitrowe, zmieszane z powietrzem, które przeniknęło przez szczeliny połączeń, utleniają się i dają kwas azotowy. Stężenie słabego kwasu w balonach stopniowo rośnie. Przy każdej operacji opróżniamy dwa pierwsze balony, wykazujące odpowiednio 40 — 43° Baumé i 25 — 30° Baumé, i wprowadzamy tam kwasy następnych balonów; dwa ostatnie napełniamy czystą wodą.

Wapno służy głównie do zatrzymywania chloru, który pochodzi z chlorku zawartego w saletrze, i jest zmieniane przy każdej operacji. Co do ługu sodowego w zbiorniku pompy, to zmieniamy go z chwilą, gdy nie zawiera ponad 5 gr NaOH w litrze, mniej więcej co tydzień.

Retorta Valentiner'a, która według wynalazcy miała służyć do przeróbki jednorazowo 1000 kilogramów saletry, w rzeczywistości może przerobić 2000 kilogramów w ciągu jednej operacji. Po wprowadzeniu takiego ładunku, puszczamy w ruch pompę próżniową. Gdy próżnia w retorcie osiągnęła 25 centymetrów rtęci, wlewamy

2360 kilogramów kwasu siarkowego 66° Baumé i zaczynamy podgrzewać. W pół godziny później rozpoczyna się destylacja. Kwas skroplony w wężownicach zbiera się w odbieralniku. Próżnia w retorcie spada do 15 centymetrów rtęci. Ogrzewanie prowadzimy w ten sposób, aby ją utrzymać na tym poziomie.

Reakcja ma tendencję do burzliwego przebiegu na początku, względnie w 3—4 godziny po rozpoczęciu się destylacji. Wyciek kwasu azotowego wzrasta; próżnia zaczyna spadać. Zwalniamy wtedy ogrzewanie, dopóki reakcja się nie uspokoi.

Po 5 godzinach destylacji śledzimy uważnie stężenie kwasu w odbieralniku, gdzie pewna, stale dopływająca ilość powietrza, masę energicznie miesza, czyni ją jednorodną i odpędza pary nitrowe. W tym czasie koncentracja w odbieralniku regularnie spada. Po osiągnięciu zamierzonego stężenia, nastawiamy odpowiednio potrójne krany i zbieramy resztę kwasu w balonie pomocniczym. Operację zatrzymujemy, gdy skroplony kwas wykazuje co najwyżej 25° Baumé. W tym momencie, praktycznie biorąc, już nie ma saletry w bisulfacie. Podnosimy wówczas temperaturę w retorcia do 160—180° i przystępujemy do wyładowania bisulfatu. W ten sposób zbieramy w odbieralniku około 1300 kilogramów kwasu, zawierającego 92—93% monohydratu, oraz w balonie pomocniczym—180 kilogramów kwasu 43° Baumé. Mamy ponadto kwas 40° i 25° Baumé, pochodzący z dwóch pierwszych balonów baterji. Przy wydajności 98% otrzymuje się 80% kwasu silnego i 18% słabego.

Dla fabrykacji kwasu azotowego 42° Baumé, zastępują H_2SO_4 66° Bé kwasem 60° Baumé, to jest 78-io procentowym. Słabszego kwasu nie wolno używać bezwzględnie, w przeciwnym bowiem razie retorta jest zbyt szybko atakowaną przez kwas.

Bisulfat, pozostałość powyższej fabrykacji, może zastąpić w wielu razach rozcieńczony kwas siarkowy: jego roztwór jest równoważny z roztworem obojętnego siarczanu i wolnego kwasu siarkowego. Używają go również do wytwarzania kwasu solnego, przez ogrzewanie w piecu z solą kuchenną. W wypadku użytkowania, zbieramy ciekły bisulfat w blaszanych zbiornikach, zwykle

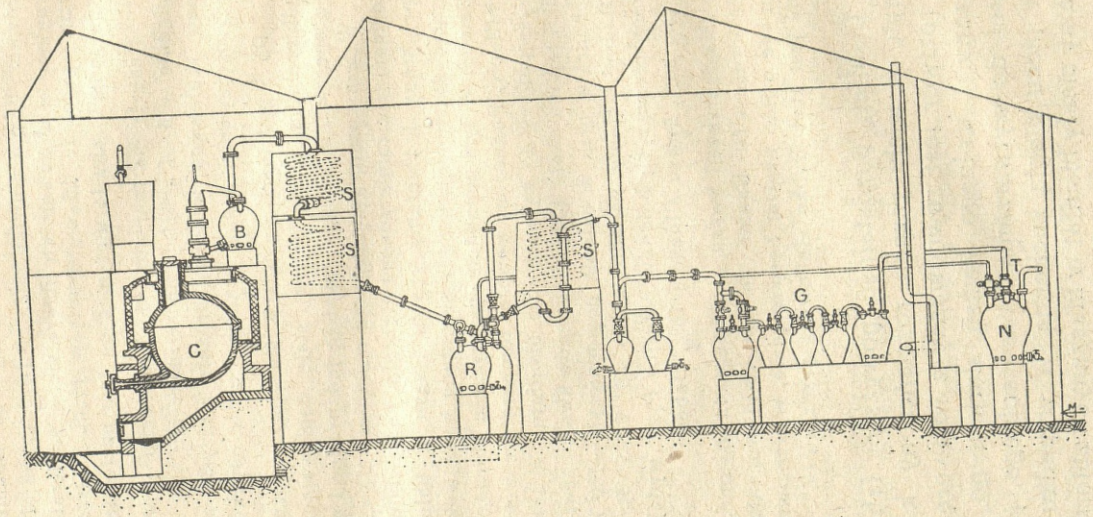


Fig. 5. — Fabrykacja kwasu azotowego. — Aparat Valentiner'a.

C, Retorta. — *B*, Balon bezpieczeństwa. — *S*, Wężownice do kondensowania. — *R*, Kondensator, poza nim widać odbieralnik. — *S'*, Wężownica tylna. — *G*, Balony do zobojętniania. — *N*, Balon bezpieczeństwa należący do pompy. — *T*, Przewód, idący do pompy próżniowej.

na wagonikach, gdzie się zestala, poczem tłuczemy go na kawałki.

Gdy nie ma zastosowania i może być usunięty wodą, odprowadzamy bisulfat w stanie ciekłym do kanału z kwasoodpornych materjałów, kierując tam jednocześnie silny strumień wody.

Fabrykacja syntetyczna. — Czterotlenek azotu N_2O_4, którego składniki istnieją w powietrzu, przez utlenianie w obecności wody przekształca się w kwas azotowy. Syntetyczna fabrykacja kwasu azotowego wytwarza najpierw czterotlenek azotu, wprost lub z amoniaku, otrzymanego również syntetycznie i utlenionego w obecności stosownych katalizatorów.

1. *Metody łukowe.* — Powstawanie tlenku azotu daje się zauważyć już przy 1500°. Jest to reakcja odwracalna, w tem znaczeniu, że w określonej temperaturze, podczas tworzenia się z pewną szybkością tlenku azotu, utworzony tlenek rozkłada się z powrotem z inną szybkością, większą zresztą od poprzedniej. Nernst zastosował prawa fizyko-chemji do powyższej reakcji i określił dla każdej temperatury teoretyczną wartość omawianych szybkości oraz osiągalną granicę koncentracji tlenku. Ze wzrostem temperatury szybkości rosną gwałtownie, będzie więc korzystnie poddać gazy wysokiej temperaturze, celem szybkiego związania azotu z tlenem, i pozostawić je bardzo krótko w tej temperaturze, aby późniejsza reakcja rozkładu nie miała poważnego znaczenia. Powyższy rezultat osiągamy przez szybkie przepuszczanie powietrza przez płomień łuku elektrycznego o temperaturze 3000°.

Metoda ta była eksploatowaną po raz pierwszy na szeroką skalę na początku 1905-go roku, przez Norwegskie Towarzystwo Azotu, w jego fabryce w Notodden. Fabryka zużytkowuje siłę hydrauliczną 60.000 koni, pochodzącą z licznych w okolicy wodospadów. Dwie inne wytwórnie, zbudowane w tym samym okręgu w latach 1911-ym i 1913-ym, zużywają 240.000 koni.

Instalacje składają się zasadniczo z pieca elektrycznego, w którym azot ulega utlenianiu, oraz z aparatury do oziębiania i skraplania tlenków azotu. Piece rozmaitych systemów różnią się głównie urządzeniami, które służą do rozpostarcia łuku elektrycznego, celem zwiększenia użytecznego przekroju przepływu gazów. W piecu Birkelanda-Eyde'a metalowe elektrody chłodzone są wewnątrz strumieniem wody. Pomiędzy elektrodami przebiega łuk, wytworzony przez prąd zmienny, i, pod wpływem prostopadłego do nich pola magnetycznego, rozchodzi się w formie tarczy. W piecu Schonher-Hessbergera jedną elektrodę stanowi długa rurka żelazna, chłodzona na jednym końcu przez płaszcz wodny. Do drugiego jej końca wchodzi druga elektroda. Tędy również przenika do rurki strumień powietrza i wtłacza łuk, normalnie wypełniający całą rurkę, aż do chłodzonego końca. Powietrze w tym piecu przed utlenieniem jest podgrzewane przez gazy, które przez łuk już przeszły.

W piecu Paulinga, zainstalowanym we francuskiej fabryce w Roche de Rame w Alpach, elektrody mają kształt litery V. Łuk przebiega między przeciwległemi ostrzami dwóch V i, pod wpływem prądu powietrza, podnosi się i rozwija jednocześnie.

Powietrze uchodzi z pieców o temperaturze 800^0 do 1200^0 i posiada od 0,5 do 1,5% tlenku NO; nie atakuje metali, gdyż nie zawiera wilgoci. Chłodzimy je do 300^0 w kotłach, których para służy do zagęszczania kwasu azotowego i otrzymanych roztworów azotanów; potem do 180^0 w rurze aluminjowej, skrapianej wodą. Powietrze przedostaje się następnie do blaszanego wentylatora, obsługującego piece, potem do obszernych komór murowanych, gdzie pozostaje około pół godziny i gdzie utworzony tlenek przechodzi w dwutlenek.

Gazy uchodzą z komór o temperaturze mniej więcej 50^0 i przenikają do wież utleniających. Tu, w obecności wody, powstaje kwas azotowy. Idą wreszcie do wież końcowych, w których pozostałe tlenki są absorbowane zapomocą roztworu sody żrącej lub węglanu sodowego. Tworzy się azotyn sodu i nieco saletry.

Otrzymany kwas azotowy wykazuje zaledwie od 20 do 25% monohydratu. 10 do 15% produkcji otrzymujemy w postaci nitrytu lub saletry.

Przy tej stosunkowo prostej metodzie wydajność nie przekracza 60 gramów HNO_3 na kilowatt-godzinę. Według samego Schonhera tylko 3% wydatkowanej energji jest zużywane do tworzenia się tlenku azotu.

Synteza bezpośrednia. — Metoda ta polega na wytwarzaniu amoniaku, utlenianego następnie w sposób opracowany przez Ostwalda. Opiszemy najpierw zasadnicze metody syntetyczne fabrykacji amoniaku, a potem utlenianie. Właśnie głównie powyższa metoda, wykończona przez Habera z pomocą Badische Anilin und Soda Fabrik, pozwoliła Niemcom na kontynuowanie fabrykacji materjałów wybuchowych pomimo blokady aljantów.

Bezpośrednia synteza amoniaku, wychodząc z azotu i wodoru pod ciśnieniem, była opatentowana we Francji w roku 1901-ym przez pana Le Chatelier. Uczony ten, po stwierdzeniu konieczności długich i uciążliwych poszukiwań, celem odnalezienia odpowiedniego katalizatora, porzucił swe doświadczenia po pewnym poważnym wypadku, jaki zaszedł w jego laboratorjum w związku z powyższemi pracami.

Teoretycznie, powstawanie amoniaku zmniejsza się, gdy temperatura rośnie, i wzrasta ze wzrostem ciśnienia: w temperaturze 500° zawartość amoniaku w mieszaninie azotu i wodoru byłaby 0,13% pod ciśnieniem 1 atmosfery i 10,8% pod ciśnieniem 100 atmosfer. Przy 600° zawartości te będą zaledwie — odpowiednio — 0,048% i 4,5%. Należałoby przeto operować w niskiej temperaturze, co, z drugiej strony, zmniejszyłoby późniejszy rozkład amoniaku, gdyby nie pewnego rodzaju tarcie wewnętrzne. Na skutek tego tarcia, przeszkadzającego zapoczątkowaniu reakcji, w miarę obniżania się tempe-

ratury tworzenie się amoniaku jest coraz niższe od przewidywanego teoretycznie. Trzeba więc zastosować katalizatory, które przezwyciężą powyższe tarcie i wywołają reakcję.

Katalizatory. — Najlepszym jest osm. W doświadczeniach Habera, w temperaturze 500° i pod ciśnieniem 175 atmosfer, spowodował on związanie 8% azotu na amoniak. Jako pierwiastek rzadki musiał być zastąpiony innym katalizatorem.

Metody Badische Fabrik są trzymane w tajemnicy. Zdaje się, że stosują tam w charakterze katalizatora żelazo, pochodzące z redukcji jednego z tlenków i aktywowane przez ślady innych ciał, służących jako środki pobudzające.

Podobnie jak przy fabrykacji oleum, katalizator może być zatruty, naprzykład przez siarkę, fosfor, arsen, cynk, ołów i tlenek węgla. Wydajność z żelazo-potasem w temperaturze 600 — 650°, pod ciśnieniem 200 atmosfer, ma jakoby wynosić 228 gramów amoniaku na godzinę i na litr objętości komory kontaktowej, przy 13-o sekundowym kontakcie gazów z katalizatorem. Utworzony amoniak wydziela się przez oziębianie gazów, powodujące jego skroplenie. Gazy są następnie ponownie podgrzewane i idą z powrotem do katalizy.

Budowa aparatów katalitycznych przedstawia duże trudnośei, wskutek stosowania wysokiego ciśnienia i temperatury, które sprzyjają szybkiemu psuciu się ścian pod wpływem amoniaku.

Aparat ma płaszcz azotowy, o tem samem ciśnieniu, co gazy poddane katalizie. Całość jest otoczona wytrzymałą osłoną i zwykle jest umieszczona w specjalnym dole, wewnątrz wytwórni.

Ogrzewanie aparatów zdaje się być uskuteczniane przez wprowadzanie do gazów małych ilości powietrza, które, spalając pewien procent wodoru, wytwarzają potrzebną temperaturę. Muszą być przy-

tem zastosowane środki ostrożności, dla zapewnienia całkowitego związania wprowadzonego tlenu, aby nie gromadził się on w gazach i nie dawał mieszaniny detonującej.

George Claude, stosując ciśnienia daleko wyższe od Habera, doszedł do bardzo znacznego zwiększenia procentowości amoniaku w gazach po katalizie. Mógł wówczas wydatnie zmiejszyć objętości aparatów, potrzebnych do określonej produkcji, i tworzyć jednostki fabryczne o sprawności produkcyjnej 5 tonn, daleko mniejszej od sprawności koniecznej przy metodzie Habera. To umożliwia zmniejszenie rozmiarów ewentualnych wypadków oraz rozrzucenie fabryk w wielu miejscach, odpowiednio do warunków ekonomicznych.

Synteza amoniaku, wychodząc z cyanamidu. — Przepuszczając strumienie azotu ponad węglikiem baru, ogrzanym do wysokiej temperatury, mniej więcej 1000°, otrzymujemy cyanek baru, w myśl równania:

$$BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_2.$$

Jeżeli bar zastąpimy wapniem, to zamiast cyanku otrzymamy cyanamid wapnia:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C.$$

$CaCN_2$ jest solą wapniową rzeczywistego cyanamidu, o wzorze $CN — NH_2$.

Węglik wapnia otrzymujemy przez ogrzewanie w piecu elektrycznym mieszaniny wapna i węgla. Potłuczoną mieszaninę wprowadzamy do okrągłego pieca, ogrzewanego na wolnym ogniu, lub dzięki oporowi węgla, przez który przechodzi prąd elektryczny. Następnie kierujemy do pieca strumień azotu. Azot otrzymuje się przez rektyfikację ciekłego powietrza albo też, przepuszczając powietrze przez stróżki miedziane, które tlen zatrzymują. Po rozpoczęciu, reakcja wydziela dosyć ciepła, aby zachodzić w całej masie i dalsze ogrzewanie staje się zbędnem.

W piecach, przerabiających 450 kilogramów, reakcja trwa od 25 do 30 godzin. Cyanamid, wyładowany w postaci zbitych kawałów, drobimy w łamaczach, a potem w młynkach kulowych. Powyższa fabrykacja była najpierw zrealizowana przemysłowo przez Francka i Caro.

Cyanamid wapnia, traktowany parą wodną, daje węglan wapnia i amoniak, w myśl reakcji:

$$CaCN_2 + 3H_2O = 2NH_3 + CaCO_3$$

W rzeczywistości, cyanamid handlowy jest znacznie zanieczyszczony i nie wykazuje ponad 55% czystego cyanamidu wapnia; zawiera w szczególności od 2 do 4% węglika wapnia. Przedewszystkiem, rozrabiamy go z zimną wodą, w ten sposób, ażeby rozłożyć węglik, wydzielający acetylen. Następnie, kierujemy utworzony szlam do autoklawu z wodą. Mieszadło miesza stale cyanamid, rozrzedzony podwójną wagowo ilością wody. Do masy dodajemy 5% sody, aby ułatwić wydzielania się amoniaku i dla zapobieżenia polimeryzacji cyanamidu. Polimeryzacja wytwarza cyanamid o wzorze

$$NH = C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH - CN \end{matrix}.$$

Wpuszczamy wówczas do autoklawu parę pod ciśnieniem 12 kilogramów, dopóki nie dojdzie ono w aparacie do 3 kilogramów. Ciśnienie podnosi się następnie, wskutek wydzielania się amoniaku, do 9 — 10 kilogramów. Otwieramy wtedy wentyl opróżniający na tak długo, aby ciśnienie spadło ponownie do 3 kg. Potem, wprowadzamy po raz wtóry parę i ciśnienie podnosi się do 5 kg. W ten sposób zachodzą kolejno trzy destylacje i rozkładają całkowicie cyanamid.

Usuwamy wtedy szlam z autoklawu.

Wyprodukowany amoniak zawiera wilgoć, którą w przeważnej części trzeba usunąć przed katalitycznem utlenianiem: przy katalizie gazy nie powinny zawierać więcej jak 4 do 5% wody.

W tym celu gazy idą do kondensatorów, umieszczonych ponad kolumnami destylacyjnemi. Skroplona woda uwalnia się w kolumnach od rozpuszczonego w niej amoniaku: wchodzi do aparatu zdołu, gdzie wdmuchiwana para usuwa resztki amoniaku.

Szlam przesyłamy do chłodnicy, mającej formę skrzyni. Temperatura szlamu spada do 50°. Stąd szlam idzie na filtr. Odzyskujemy w ten sposób około 60% ługów macierzystych i wprowadzamy je ponownie do autoklawów.

Utlenianie amoniaku. — Utlenienia amoniaku w obecności platyny dokonał w roku 1830 wielki przemysło-

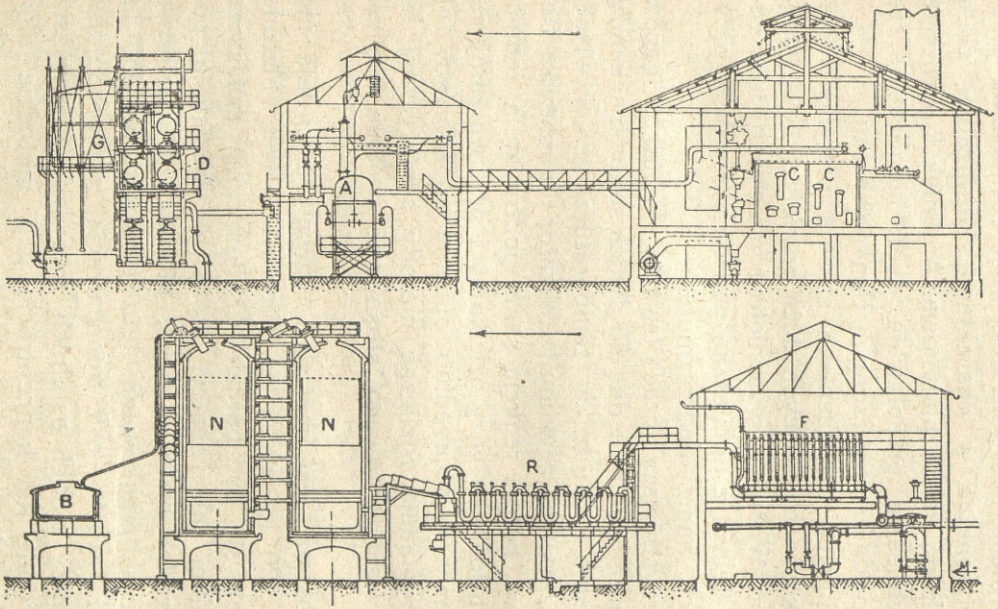


Fig. 6. — Wytwarzanie i utlenianie amoniaku z cyanamidu.

C, Kotły parowe. — *A*, Autoklawy. — *D*, Kolumny destylacyjne. — *G*, Gazomierze. — *F*, Katalizatory. — *R*, Chłodnice. — *N*, Wieże do utleniania tlenków azotu. — *B*, Zbiorniki na kwas azotowy.

wiec francuski Kuhlmann; lecz dopiero w roku 1902-im niemiecki profesor Ostwald uczynił je technicznie przydatnemi, proponując w charakterze katolizatora zbitą platynę, pokrytą gąbką platynową. Amoniak i powietrze z taką szybkością przepływają obok katalizatora, że unika się rozkładu utworzonych tlenków azotu.

Przy innych urządzeniach stosują platynę w cieniutkich arkuszach, dających dużą powierzchnię zetknięcia z gazami. Wreszcie, wysunięto również możność zastosowania żelaza z domieszką pewnych środków przyspieszających, naprzykład bizmutu.

Najkorzystniejszy czas trwania kontaktu gazów z katalizatorem wynosi jedną do dwóch setnych sekundy.

Utlenianie zachodzi w temperaturze mniej więcej 800°. Z początku ogrzewamy katalizator dmuchawką tleno-wodorową, potem reakcja sama podtrzymuje temperaturę. Po utlenieniu gazy oziębiamy i przetwarzamy na kwas azotowy w poprzednio opisany sposób (str. 75).

Tak wyglądają rozliczne metody syntetycznej fabrykacji kwasu azotowego, stosowane obecnie w przemyśle.

Najprostszą jest metoda łukowa, lecz daje nie więcej jak 120 kg azotu na kilowatt — rok. Metoda Habera zdaje się być bardziej ekonomiczną, zwłaszcza w kraju takim jak Niemcy, które nie posiadają poważnych źródeł białego węgla. Metoda cyanamidowa jest więcej skomplikowaną, lecz dochodzi do 450 kg azotu na kilowatt — rok. Koncentracja nitroproduktów w gazach, przy dwóch ostatnich metodach, przewyższa dziesięciokrotnie ich koncentrację przy metodzie łukowej. Sposób Habera i cyanamidowy pozwalają na otrzymanie odrazu kwasu azotowego 32° Bé.

Metoda cyanamidowa posiada tę zaletę, że przechodzimy wtedy przez produkt pośredni, cyanamid, używany wprost jako nawóz sztuczny i będący podstawą fabrykacji wielkiej liczby wartościowych chemikalij.

Stężanie kwasu azotowego. — Kwas otrzymany syntetycznie jest zazwyczaj zbyt rozcieńczony, by nadawał się wprost do użycia. Należy go uważać, jako roztwór wodny kwasu 42°,6 Bé, zawierającego 70% monohydratu i zachowującego się niemal jak prawdziwy hydrat. Przez rektyfikację możemy rozcieńczony kwas zagęścić do 42° Bé. Ogrzewamy go w tym celu w kwasoodpornych zbiornikach metalowych lub parownicach ze stopionego kwarcu. Pary kierujemy do kolumny rektyfikacyjnej, wyłożonej odpornemi metalami, która podgęszcza kwas i usuwa wody odpadkowe. Gdy stężanie musi być posunięte powyżej 42° Bé, jest rzeczą nieodzowną prowadzić je w obecności kwasu siarkowego. Operację możemy uskutecznić w aparatach, służących do fabrykacji kwasu azotowego z saletry sodowej. Destyluje wtedy stężony HNO_3, a w retorcie pozostaje rozcieńczony kwas siarkowy, który zagęszczamy z powrotem, stosując metody poniżej opisane.

Przeróbka kwasów odpadkowych nitrowania. — Przy fabrykacji bawełny strzelniczej, nitrogliceryny i nitropochodnych węglowodorów aromatycznych (trójnitrotoluolu, trójnitroksylolu i t. d.) zapomocą mieszanin nitrujących, otrzymujemy, po wydzieleniu utworzonych materjałów wybuchowych, kwasy odpadkowe. Zużytkowanie tych kwasów jest rzeczą bardzo korzystną: przedewszystkiem, zawierają one całkowitą ilość użytego monohydratu siarkowego, który, służąc jedynie pomocniczo przy nitrowaniu, znajduje się tam w całości. Zawierają również

nadmiar kwasu azotowego, konieczny dla zapewnienia kompletnego znitrowania; dalej — pary nitrowe, powstałe dzięki drugorzędnym reakcjom utleniania, zachodzącym przy nitrowaniu; wreszcie — drobne ilości nitroproduktów, rozpuszczonych lub w zawiesinie, oraz wodę, utworzoną w czasie nitrowania.

Możemy kwasy odpadkowe spożytkować w dwojaki sposób: metoda najprostsza, lecz zarazem najmniej zupełna i najmniej ogólna, polega na dodaniu do pewnej części cieczy odpadkowej mieszaniny wzmacniającej z kwasu azotowego i siarkowego, o takim składzie, aby nadać mieszaninie końcowej skład kąpieli nitrującej. Zrozumiałą jest rzeczą, iż wzmacnianie, dostarczając nowych ilości monohydratu siarkowego, pozwala zużytkować tylko część kwasów odpadkowych. Z drugiej strony, mieszanina wzmacniająca musi być bardzo skoncentrowaną, aby zrównoważyć dodatek wody, pochodzący z poprzedniego nitrowania, i wymaga naogół stosowania oleum.

Druga metoda pozwala wydzielić z kwasów odpadkowych i zregenerować wszystkie wartościowe składniki. Rozpoczynamy od wydzielenia kwasu azotowego i par nitrowych. Jest to tak zwane denitrowanie cieczy kwasowej. W tym celu podgrzewamy ją i rozcieńczamy mniej więcej do 50° Baumé.

Stosuje się zwykle wieże z lawy Volvic lub ze stopionego kwarcu. U szczytu wieży wprowadza się kwasy odpadkowe, a od dołu tłoczy przegrzaną parę. Ciecz dochodzi do dolnej części wieży rozcieńczona i zdenitrowana. Kwas azotowy i pary nitrowe wydzielają się u szczytu wieży, skąd idą do wężownicy, która skrapla kwas, a potem do wież, gdzie zachodzi rekuperacja par nitrowych.

Można również zastąpić wieżę denitracyjną przez prostokątny zbiornik z cegieł kwasoodpornych lub lawy Volvic. Pokrywa zbior-

nika ma otwory; przez nie wprowadza się rury. Rury te pozwalają tłoczyć do kwasów odpadkowych wodę, parę i powietrze. Zbiornik jest zaopatrzony w przegrody, które przedłużają przepływ cieczy. Aparaty powyższe nadają się szczególnie do kwasów odpadkowych, zawierających produkty stałe powyżej 100°, jak kwasy trójnitrometaksylolu, gdyż nie mają wypełnienia, zapychanego przez stałe osady. Zbiornik 2 m 80 × 1 m 80 × 0 m 45 może dać w ciągu 24 godzin 40 tonn zdenitrowanej cieczy.

Po wyjściu z aparatu, ciecz jest studzona w misach ołowianych, umieszczonych zbiorowo w basenach i pogrążonych w zimnej wodzie. Wskutek rozcieńczenia cieczy kwasowej, rozpuszczone tam nitrozwiązki oddzielają się i są zbierane. W ten sposób otrzymujemy ostatecznie kwas siarkowy, rozcieńczony w przybliżeniu do 50° Baumé, zawierający ślady nitroproduktów i związków organicznych. Podgęszczamy go znowu do 66 Baumé przez proste podgrzewanie w takich samych aparatach, w jakich się stęża kwas komorowy Odpędzona wtedy woda unosi jednocześnie drobne ilości monohydratu siarkowego.

Aparaty do stężania odzyskanego kwasu siarkowego. — Aparaty do stężania dzielą się na dwie grupy: w aparatach najstarszych typów kwas znajduje się lub krąży w zbiornikach, ogrzewanych zapomocą paleniska; w najnowszych — wprowadza się w bezpośredni kontakt z gazami, pochodzącemi z generatora.

Dla stężenia od 50° do 60° Baumé, możemy kwas ogrzewać w zbiornikach ołowianych; powyżej tej koncentracji ołów byłby zbyt szybko atakowany. Zagęszczanie można kontynuować w misach żeliwnych lub platynowych, albo w parownicach z porcelany, względnie, nawet ze stopionego kwarcu.

Możemy, naprzykład, przeprowadzić krążenie kwasu w szeregu mis ołowianych, stanowiących urządzenie przygotowawcze i ogrzewanych zapomocą paleniska, którego gazy krążą w kierunku odwrotnym aniżeli kwas. Misy znajdują się na płytach żeliwnych.

Ulatniająca się z nich para wodna zawiera nieznaczne ilości par kwasu siarkowego.

Kwas podgęszcza się w misach do 60° Baumé i przechodzi następnie do parownic z wylewami, ze stopionego kwarcu, ustawionych kaskadowo. Ogrzewa je inne palenisko, umieszczone pod ostatniemi parownicami, zabezpieczonemi od bezpośredniego zetknięcia z płomieniem przez płyty szamotowe. Pierwsze parownice spoczywają wprost na kanale paleniska, szczeliny są zalepione glinką ogniotrwałą; wszystkie zaś znajdują się w kanale z płyt volvikowych, który tworzy zamkniętą przestrzeń. Przy końcu procesu podgęszczania wydzielają się w tej przestrzeni dymy siarkowe i są usuwane przez kolektor do komina. Stężony kwas zbieramy w chłodnicy ołowianej, gdzie krąży i studzi go zimna woda. Urządzenie przygotowawcze z ołowiu, mające 25 metrów kwadratowych powierzchni parowania, może skoncentrować wraz z zasilanemi przezeń sześciu szeregami parownic kwarcowych, po 12 parownic 0 m 60 × 0 m 30 × 0 m 10 w szeregu, 20 tonn kwasu siarkowego lub kwasów odpadkowych dziennie, od 50° do 65°,5 Bé, zużywając 25 kg węgla kamiennego na 100 kg podgęszczonego kwasu.

Aparat Kesslera. — Najstarszym aparatem nowego typu jest aparat Kesslera, zbudowany w całości z lawy Volvic i otoczony płaszczem ołowianym dla uniknięcia ucieczki kwasu.

Składa się z 2 części: saturatora i rekuperatora. Saturator, jest to komora z przeszkodami, w której znajduje się cienka warstwa kwasu. Ponad nią przepływają gazy generatorowe o temperaturze 500° i rozcieńczony kwas paruje. Kwaśne pary, zmieszane z gazami, przechodzą do rekuperatora, zawierającego dwa denka z lawy i dwa denka z ołowiu. Denka mają w środku otwory, nakryte kapslami z porcelany, i są umieszczone podobnie jak w kolumnie rektyfikacyjnej. Zimny kwas, wprowadzany do rekuperatora u góry, ścieka na denka i spływa do saturatora. Gazy pozostawiają w saturatorze część porwanego monohydratu i stamtąd uchodzą o temperaturze 90°, najpierw do filtru koksowego, który zatrzymuje porwane kropelki cieczy, potem do wentylatora z ołowiu. Wentylator zapewnia krążenie gazów i wytłacza je do ołowianego komina.

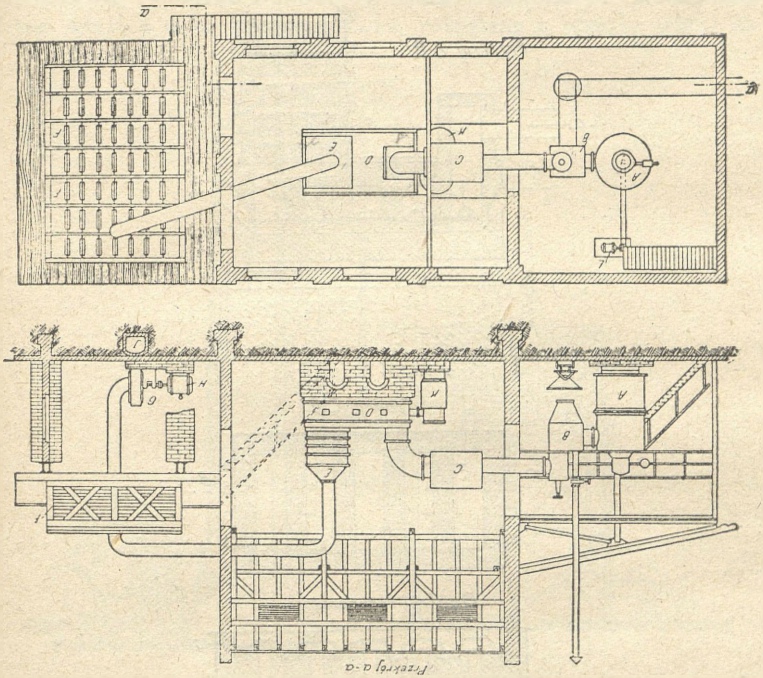


Fig. 7. — Instalacja koncentracyjna Kessler — Barth *).

A, Generator. — *B*, Oczyszczalnik gazu. — *C*, Palnik. — *D*, Saturator. *E*, Rekuperator. — *F*, Kondensator. — *G*, Wentylator. — *H*, Motor elektr. — *I*, Kanał kominowy. — *K*, Chłodnica.

*) Ullmann, tom X.

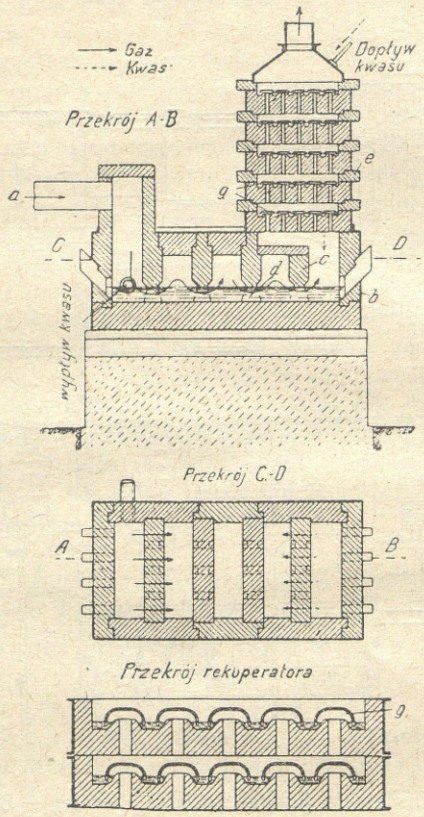


Fig. 8. — Aparat koncentracyjny Kesslera *).

a, dopływ gazu; *b*, pokrycie ołowiane; *c*, przegroda; *d*, kanał przepływu gazu; *e*, oprawa płyty; *g*, przykrywy.

*) Ullmann, tom X.

Aparat Gaillard'a.—Aparat Gaillard'a, stosowany mniej więcej od piętnastu lat, składa się zasadniczo z dużej wieży z lawy Volvic, zaopatrzonej w płaszcz ołowiany. Gazy z generatora przechodzą przez wieżę z dołu do góry. Kwas, rozpylany u szczytu wieży na

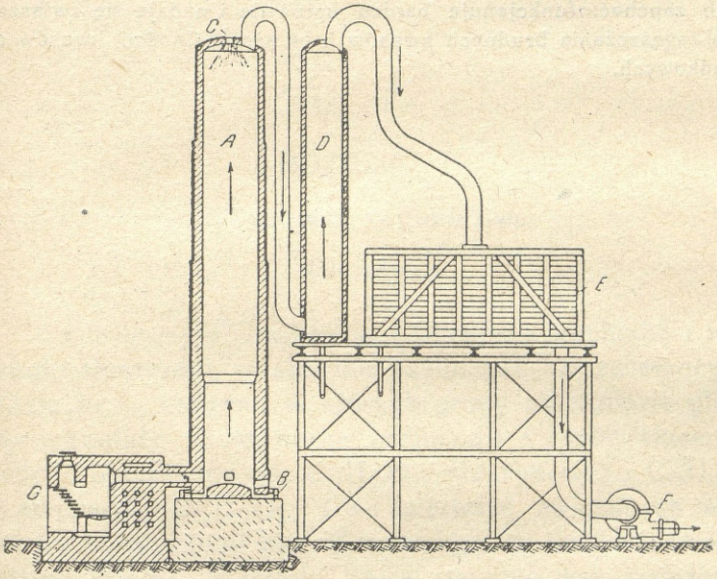


Fig. 9. — Aparat Gaillard'a *).

A, Wieża koncentracyjna.—*B*, Wypływ kwasu.—*C*, Dopływ kwasu.—*D*, Wieża kondensacyjna.—*E*, Kondensator koksowy.—*F*, Wentylator.—*G*, Generator.

mgłę, spada w dół kolumny już stężony, uchodzi z niej kanałem pierścieniowym z ołowiu i jest energicznie chłodzony zimną wodą. Gazy z wieży przenikają do rekuperatora (komory volvikowej), gdzie

*) Ullmann, tom X.

część porwanego kwasu ulega skropleniu; potem idą do filtru koksowego; wreszcie — do wentylatora, który wytłacza je do komina.

Powyższe aparaty zużywają w przybliżeniu od 10 do 12 kg koksu na 100 kg skoncentrowanego kwasu. Aparat Gaillar'da, gdzie nie ma ani przeszkód, ani wypełnienia, mogącego się zanieczyścić lub zapchać, funkcjonuje bardzo sprawnie i nadaje się zwłaszcza do zagęszczania brudnych kwasów i, w szczególności, kwasów odpadkowych.

ROZDZIAŁ IV.

Surowce organiczne.

Gliceryna.

Gliceryna w przyrodzie.—Gliceryna pochodzi z rozkładu tłuszczów, masła, olei roślinnych lub zwierzęcych. Ciała te są estrami, w których grupy alkoholowe gliceryny zostały podstawione rodnikami kwasów tłuszczowych: palmitynowego $C_{16}H_{32}O_2$, stearynowego $C_{18}H_{36}O_2$ i olejowego $C_{18}H_{34}O_2$. Dwa pierwsze związki są wyższemi homologami kwasu octowego, w zwykłej temperaturze ciałami stałemi. Kwas olejowy jest związkiem nienasyconym: zawiera dwa atomy węgla, połączone wzajemnie podwójnem wiązaniem; topi się przy 14^0.

Zmydlanie. — Glicerynę otrzymujemy jako produkt uboczny w dwóch głównych gałęziach przemysłu tłuszczowego: przy fabrykacji świec, które składają się z kwasu stearynowego lub mieszaniny kwasów tłuszczowych stałych, oraz przy fabrykacji twardych mydeł, będących solami sodowemi kwasów tłuszczowych. Te dwie fabrykacje muszą przeto oddzielać glicerynę od związanych z nią kwasów, to jest zmydlać estry, będące natural-

nemi ciałami tłuszczowemi. W stearyniarniach produkujących świece estry tłuszczowe są zmydlane w ten sposób, aby wydzielić kwasy w stanie wolnym, w mydlarniach zaś — w postaci soli sodowych.

Zmydlanie możemy uskutecznić zapomocą samej wody, lecz trzeba wówczas operować w wysokiej temperaturze, w autoklawach, pod ciśnieniem od 15 do 18 atmosfer. Operację prowadzimy zazwyczaj albo w obecności wapna, w ilości 2 do 3%, co pozwala na obniżenie ciśnienia do 8—9 atmosfer, albo też w obecności kwasu siarkowego, w ilości 3 do 6%, w zbiorniku otwartym, do którego wdmuchujemy przegrzaną parę o temperaturze 176°. Oddzielanie gliceryny w mydlarniach może zachodzić przy samej fabrykacji mydła, przez wprowadzenie ciała tłuszczowego do roztworu sody 10° Baumé, zkaustyfikowanego wapnem i ogrzanego do wrzenia.

Powyższe metody dają wodę glicerynową, którą następnie podgęszczamy. Otrzymaną glicerynę destylujemy w próżni dla uniknięcia rozkładu w czasie destylacji, potem stężamy przez ponowną destylację do gęstości 1,260, gdy chodzi o glicerynę pierwszej jakości, i do gęstości 1,262, gdy chodzi o glicerynę dynamitową. Dynamitowa otrzymuje się zwykle z ługów mydlarskich, jest bardzo stężona, posiada zawsze lekkie zabarwienie brunatne.

Otrzymana w ten sposób gliceryna dynamitowa powinna być zupełnie obojętną, całkowicie rozpuszczalną w wodzie; nie powinna zawierać soli wapnia, ołowiu i żelaza oraz kwasów tłuszczowych lub dawać przy spalaniu ponad 0,05% stałych popiołów; nie powinna wreszcie zawierać glukozy i dekstryny, któremi jest niekiedy fałszowaną.

Zanieczyszczenia celulozy.—Zwracaliśmy już uwagę na złożony charakter celulozy, który jest przyczyną analogicznego charakteru produktów jej nitrowania, zawsze mniej lub więcej niestałych. Niezależnie od pochodzenia, celuloza nie może być nigdy stosowaną do nitro-

wania w stanie naturalnym. Bawełna, będąca najczystszą celulozą w przyrodzie, zawiera:

1⁰ zanieczyszczenia przypadkowe: ziemię, żwir, szczątki drzewa i worków;

2⁰ ciała obce, tego samego pochodzenia co celuloza: ziarna bawełny, łupiny nasienne i t. p., które można nazwać ogólnie lignocelulozą;

3⁰ ciała żywicowe i tłuszcze, impregnujące włókno i nie dozwalające bawełnie absorbować wody (surowa bawełna nie jest hygroskopijną).

O ile chodzi o dwie pierwsze kategorje zanieczyszczeń, to obróbka mechaniczna (trzepanie, grępłowanie, wyczesywanie) powinna usunąć powyższe domieszki; lecz, im obróbka jest dokładniejszą, tem więcej tracimy równocześnie włókien bawełny. Nie należy iść pod tym względem za daleko, aby cena surowca nie podniosła się zbytnio. Zresztą, lignocelulozy zdają się dawać przy nitrowaniu produkty mało znitrowane, lecz równie stałe, jak bawełna strzelnicza; możemy przeto bez obawy złych skutków tolerować drobne ich ilości, gdy chodzi o nitrocelulozę wojenną.

Zanieczyszczenia ostatniej kategorji usuwamy na drodze chemicznej, co sprowadza się zwykle do odtłuszczania gorącym ługiem sodowym i do bielenia zapomocą podchlorynów. Oczyszczanie chemiczne jest niezbędne, nadwyręża jednak równocześnie włókno bawełny. Działanie sody żrącej zmniejsza lepkość pseudoroztworów nitrocelulozy w acetonie i zwiększa wskaźnik miedziowy bawełny. Wskaźnik powyższy jest wykładnikiem zdolności redukcyjnej celulozy i równa się ilości miedzi, zredukowanej z CuO na Cu_2O przez 100 gramów bawełny; oznacza się, traktując bawełnę w tem-

peraturze wrzenia roztworem węglanu miedzi z dwuwęglanem sodu.

Działanie chloru, które zdaje się nie mieć szkodliwego wpływu przy umiarkowanem bieleniu, może, o ile jest za daleko posunięte, pozbawić włókno bawełny wszelkiej odporności i zmniejszyć stałość otrzymanej w końcu nitrocelulozy.

W czasie pokoju, ponieważ zapasy prochu są odnawiane bardzo powoli, zagadnienia jego stałości mają poważne znaczenie. To skłania do stosowania wówczas surowców bardzo czystych, dla zredukowania do minimum oczyszczania chemicznego, oraz do korzystania z surowców określonego pochodzenia i zawsze tych samych. Ze względu na cenę, nie można było stosować pięknej bawełny z Luizjany, rzucono się więc na bawełnę egipską, niektóre bawełny indyjskie, na „linters" (są to krótkie włókna, które pozostają na ziarnkach bawełny amerykańskiej po zebraniu długich włókien), wreszcie na pewne odpadki przędzalnicze, naprzykład z grępli i maszyn do wyczesywania bawełny („blouses", zawierają mniej lignocelulozy). Powyższe odpadki składają się z najkrótszych włókien bawełny i są niekiedy zabrudzone cokolwiek smarem maszyn, przez które przeszły, i przed oczyszczaniem, stosowanym również do innych gatunków bawełny, podlegają dodatkowo odtłuszczeniu benzyną, względnie dwusiarczkiem lub czterochlorkiem węgla.

W celu zmniejszenia szkodliwych skutków oczyszczania chemicznego, Koehler i Marqueyrol zaproponowali zastąpienie sody żrącej żywicą sodową, która odtłuszcza bawełnę bez zwiększenia jej wskaźnika jodowego.

W czasie wojny zagadnienia stałości produktu ustępują na drugi plan, wobec zagadnień rozporządzalnej ilości surowca, łatwości zaopatrywania i prostoty oczyszczania. W Niemczech, ponieważ wwóz bawełny stał się wówczas niemożliwy, stosowano celulozę drzewną, która, jako więcej zanieczyszczona, wymaga dokładniejszego oczyszczania chemicznego. We Francji oczyszczanie bawełny zostało uproszczone i obróbka mechaniczna sprowadzona do minimum.

Bielenie bawełny. — **Aparatura do bielenia bawełny jest taka, jakiej używają w papiernictwie do mycia i bielenia masy z gałganów.**

Rozpakowane bele bawełny są przebierane ręcznie i odpylane w „wilku" (jest to bęben blaszany, w którym odbywa się trzepanie). W tym stanie bawełna ulega odtłuszczeniu w obrotowych autoklawach cylindrycznych zapomocą ługu sodowego 4 — 10%-go i staje się wtedy hygroskopijną; następnie idzie do holendrów do pierwszego mycia.

Holender składa się z kadzi od 4 do 5 metrów długiej i 2 metry szerokiej, zaokrąglonej na dwóch końcach, wewnątrz której środkowa przegroda, niedochodząca do ścian bocznych kadzi, daje zamknięty obwód. Z jednej strony przegrody zawieszony jest poziomy cylinder, najeżony nożami z żeliwa, który można zbliżyć mniej lub więcej do dna kadzi, gdzie na wprost cylindra szereg osadzonych w górę noży tworzy zgrzeblisko. Dno kadzi wznosi się raptownie wzdłuż powierzchni cylindra, opada z powrotem, z początku szybko, potem łagodnie wzdłuż obwodu holendra i podnosi się znowu do wysokości poziomego zgrzebliska. Obracając się, cylinder miesza wodę i zawartą w niej masę; wywołuje ich krążenie w holendrze i może równocześnie miażdżyć masę o zgrzeblisko mniej lub więcej dokładnie, stosownie do odległości bębna od zgrzebliska.

W holendrach, gdzie woda musi być stale odnawianą w czasie mycia, jest również bęben, zaopatrzony w siatkę metalową, która zatrzymuje masę, lecz pozwala przechodzić wodzie. Umieszczone wewnątrz łopatki garną wodę, usuwaną następnie przez oś bębna.

Holendry budują z żeliwa, lub, jeżeli chodzi o modele najświeższe i największe, z żelazo-betonu. Ilość ładowanej bawełny wacha się, odpowiednio do wymiarów aparatu, od 150 do 400 kg a nawet 800 kg. Woda użyta do mycia wychodzi z holendra najpierw bardzo zabrudzona, potem, stopniowo, coraz klarowniejsza; mycie prowadzimy dotąd, dopóki nie stanie się zupełnie klarowną.

Przystępujemy następnie do bielenia bawełny, kierując ją do holendra z roztworem podchlorynu (handlowy chlorek wapna). Roztwór jest zaprawiony kwasem siarkowym lub solnym, aby wywołać

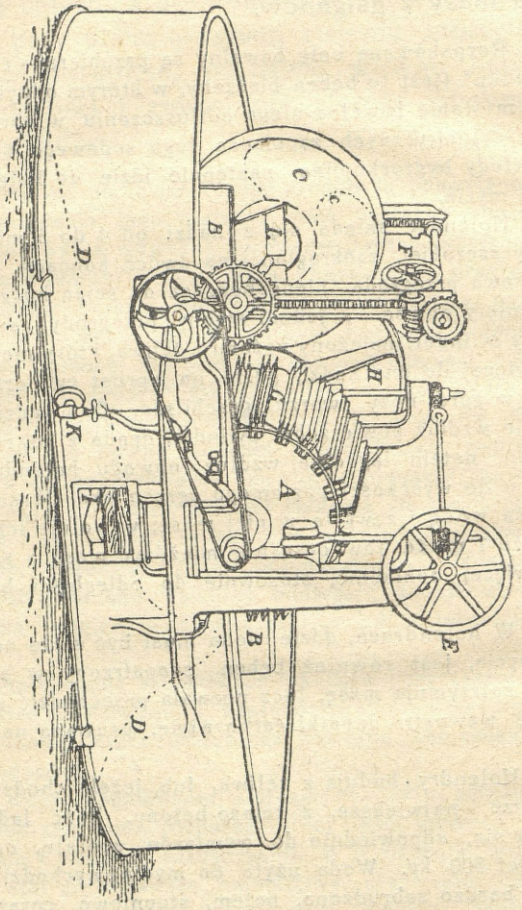


Fig. 10. — Holender *).

A, Cylinder miażdżący. — *B*, Przegroda. — *C*, Bęben do usuwania wody *DD'*, Faliste dno kadzi. — *E*, Regulator bębna miażdżącego.

*) Vennin et Chesneau.

wydzielanie się chloru; dodajemy naprzykład 3% chlorku w stosunku do wagi bawełny. Bielenie trwa dwie godziny. Przy końcu dolewamy jeszcze 1,5% kwasu solnego. Niekiedy pozostawia się bawełnę w holendrze króciej i dobielanie zachodzi w odstojnikach. W tym stanie płóczemy bawełnę w holendrach; jest to mycie „na biało", celem usunięcia pozostałych śladów chloru i kwasu; odwadniamy w wirówkach do zawartości 50% wody; przepuszczamy przez gręplarki, które roztrzepują włókna, i suszymy bawełnę, najczęściej w suszarniach tunelowych, z prądem ciepłego powietrza o temperaturze 80 — 90°, tak, aby jej wilgotność sprowadzić do 6 — 7%.

Surowa bawełna w ten sposób oczyszczona powinna zawierać poniżej 0,30% popiołu, 0,30% tłuszczu i 0,0003 chloru. Zawartość ciał obcych, nierozpuszczalnych w rozcieńczonym kwasie siarkowym, nie może przekraczać 0,75%.

Surowce z grupy aromatycznej.

Surowce te mogą być otrzymane z dwóch różnych źródeł: przy destylacji węgla kamiennego (w ten sposób otrzymywano je z początku niemal wyłącznie) oraz — w ostatnich czasach — przez destylację i pirogenację ropy naftowych.

Destylacja węgla kamiennego.

Produkty główne i uboczne. — Węgiel kamienny poddajemy destylacji, celem wytwarzania gazu świetlnego (używamy wtedy węgiel tłusty, długopłomienny, dający jako pozostałość koks lekki i porowaty), względnie koksu, przeznaczonego do ładowania wielkich pieców i w kopulakach do topienia żeliwa (stosujemy wówczas węgiel pół-tłusty, pozostawiający koks zbity i twardy). Produkty

uboczne powyższej destylacji mają przeto dwa źródła: gazownie oraz piece koksowe.

Destylacja jednej tonny węgla kamiennego, dając 290 do 300 metrów sześciennych gazu, wytwarza około 12 kilogramów mieszaniny węglowodorów aromatycznych, zawierającej ślady siarczków i związków azotowych. Mieszanina ta destyluje naprzykład w sposób następujący:

2,20% przechodzi od 70° do 79°;
75,90% „ „ 79° do 84° (benzol);
14,22% „ „ 84° do 115° (benzol-toluol);
5,75% „ „ 115° do 165° (ksylol-kumol);
0,92% — ciastowata pozostałość.

Po wyjściu z pieców produkty destylacji są oziębiane i osadzają smołę. Smoła zawiera pewną część interesujących nas związków aromatycznych: benzolu, toluolu, ksyloli, fenoli, krezoli i naftaliny; jednak większa część powyższych związków pozostaje w gazie i tylko 6% przechodzi do smoły. Gaz do oświetlania zawdzięcza benzolowi $^3/_4$ swojej siły świetlnej; to też w czasach normalnych, zamiast tego żeby dążyć do wydzielenia benzoli z gazu świetlnego, czyli do tak zwanego wymywania gazu, była tendencja dodawania do niego gazu wodnego, jako tańszego. Mieszaninę nawęglano, dla nadania jej stosownej siły świetlnej. Można było wtedy zebrać tylko drobny ułamek produktów ubocznych, zawarty w smole.

W koksowniach, odwrotnie, gaz jest jedynie produktem ubocznym, używanym prawie wyłącznie do ogrzewania; to też od samego początku, przy zakładaniu pieców koksowych z rekuperacją produktów ubocznych, zajęto się wymywaniem z tego gazu związków aroma-

tycznych. W roku 1887-ym wydzielenie to po raz pierwszy przeprowadził Franciszek Brunck z Dortmundu. Do tego czasu na rynku benzolowym rządziła Anglja, dzięki smole swych licznych gazowni; odtąd była zwycięsko zwalczaną przez Niemcy, gdzie liczba koksowni stale wzrastała.

W czasie wojny, na skutek rosnących potrzeb wytwórni środków wybuchowych, państwo zezwoliło najprzód w Anglji, a następnie we Francji, na wydzielanie związków aromatycznych, znajdujących się w gazie świetlnym. W większych gazowniach postawiono instalacje do wymywania benzoli, podobne do urządzeń tego rodzaju w koksowniach.

Teraz opiszemy pokrótce metody, stosowane przy wydzielaniu związków aromatycznych ze smoły pogazowej.

Wydzielanie związków aromatycznych ze smoły. — Smoła ma skład bardzo zmienny, zależny od węgli z których pochodzi, od stosowanej aparatury i od prowadzenia destylacji. Ilości znajdujących się w smole, z jednej strony, benzolu i toluolu, a z drugiej — fenolu, są zwykle, i jedne i drugie, mniejsze od 1%. Zawartość naftaliny dochodzi do 10%.

Smołę frakcjonujemy prez destylację w aparatach o działaniu perjodycznem lub ciągłem. Pierwsze z nich przerabiają jednorazowo od 5 do 20 tonn smoły. Aparaty systemu ciągłego zużywają się nie tak szybko i spotrzebowują mniej paliwa.

Otrzymujemy w ten sposób: wodę amoniakalną, olej lekki, olej średni czyli karbolowy, ktory destyluje od 160° do 250°, olej ciężki czyli kreozotowy, ulatniający się od 250° do 280°, i wreszcie olej antracenowy. Pozostałość stanowi smołę twardą czyli pak.

Z jednej tonny angielskiej (1016 kg) otrzymujemy 6,5 galona (galon = 4,54 litra) wody amoniakalnej, 2,8 galona oleju lekkiego (destyluje poniżej 160°), 23,6 grama oleju średniego, 41,1 grama oleju kreozotowego, 17,3 grama oleju antracenowego i 11 kwintali (centnarów 50 kilogramowych) smoły twardej.

Olej lekki zawiera 3% fenolu i krezoli, 2,5% zasad pirydynowych, 17% benzoli (benzolu i toluolu), 12,5% ksyloli (ksyloli,

kumoli i t. d.) i 25% naftaliny. Olej lekki przemywamy sodą żrącą, dla wydzielenia fenoli i krezoli, potem kwasem siarkowym, dla wydzielenia zasad pirydynowych. W takim stanie idzie on do zbiorników z surowym benzolem i oddestylowuje się do 180°. Destylat zawiera całą ilość benzolu, toluolu i ksyloli, które frakcjonujemy. Pozostałość, składającą się z naftaliny, przepojonej olejem kreozotowym, zlewamy do naczyń blaszanych, w których ona krzepnie, potem odsączamy w wirówce i oczyszczamy.

Olej średni zawiera 15,6% kwasów smołowych (fenolu, krezoli i t. d.) i 30% naftaliny, lecz nie posiada ani benzolu, ani toluolu. Olej przemywamy sodą żrącą i kwasem siarkowym, poczem kierujemy do krystalizatorów naftalinowych.

Chodzi następnie o wydzielenie interesujących nas produktów w stanie czystym. Destylat surowego benzolu, otrzymany do 180°, myjemy skoncentrowanym kwasem siarkowym; dekantujemy i usuwamy oddzielającą się od oleju smołę; przemywamy wodą, wreszcie sodą żrącą. W ten sposób usuwamy główne zanieczyszczenia, między innemi tiofen. Następuje pierwsza rektyfikacja: do 81° przechodzą produkty siarkowe, zawierające siarczek węgla; od 81° do 100° zbieramy benzol, od 100 do 135° — toluol, od 135 do 170° — ksylol; reszta pozostaje jako osad smołowcowy. Powyższe frakcje poddajemy ponownej rektyfikacji, aby wydzielić z nich czysty benzol, toluol i ksylole.

Fenol i krezole usuwamy z oleju średniego na gorąco, dodając potrochu sody żrącej. Soda oddziela najprzód fenol, potem krezole, w postaci fenolanu i krezolanów, rozpuszczonych w wodzie ługu sodowego. Sole te rozkładamy strumieniem bezwodnika węglowego; następnie, otrzymane roztwory fenolu i krezoli destylujemy w ten sposób, aby odpędzić wodę.

Naftalinę oddestylowuje się w temperaturze 230°. Zebrany destylat idzie pod prasę, dla ostatecznego uwolnienia od zawartego w nim jeszcze oleju; potem myje się zgęszczonym kwasem siarkowym, następnie sodą żrącą, i poddaje znowu destylacji.

Wymywanie benzoli z gazu świetlnego. Wymywanie benzoli z gazu świetlnego lub gazu koksowniczego uskutecznia się zapomocą oleju jasnego, destylującego

pomiędzy 180° i 240°, w którym benzol jest bardzo łatwo rozpuszczalny.

Wymywanie zachodzi albo w bębnach (płóczki Zschocke), gdzie wirujące łopatki rozpryskują olej w gazie, albo też w kolumnach podobnych do aparatów destylacyjnych, o ile gaz posiada dostateczną prężność, jak to ma miejsce w koksowniach. Temperatura oleju wynosi od 20° do 25°. Olej nasyca się benzolem do 1—2%. Na metr sześcienny wymywanego gazu zużywa się 1 do 1,5 gr oleju.

Po wyjściu z płóczek, kierujemy olej do aparatów odpędzających, gdzie uwalniamy go od rozpuszczonych w nim produktów. W niemieckich instalacjach podgrzewa się on uprzednio do 78°—80° w wymieniaczach ciepła przez olej odbenzolowany, który uchodzi z aparatów gorący, potem do 125° w podgrzewaczu parowym i wprowadza na szczyt kolumny destylacyjnej; tu pochłonięty benzol i woda uchodzą, olej ścieka aż do kotła kolumny, ogrzewanego wężownicami lub ostrą parą, przechodzi następnie do chłodnicy, gdzie studzi się do 20° — 25° i powraca do płóczek. Otrzymany benzol surowy rektyfikujemy następnie w innych kolumnach, myjemy kwasem siarkowym oraz sodą i jeszcze raz rektyfikujemy, dopóki nie otrzymamy czystego benzolu i toluolu.

Olej należy odnawiać stopniowo, tak, aby jego całkowita zamiana odbywała się przynajmniej raz na dwa tygodnie. Długo stosowany regenerujemy przez destylację.

Destylacja rop naftowych.

Skład rop. — Niektóre ropy zawierają obok węglowodorów grupy tłuszczowej również węglowodory grupy aromatycznej.

W roku 1907-ym zwrócono uwagę na obecność benzolu, toluolu, ksyloli i t. d. w ropach z Borneo. Frakcja tych rop, destylująca poniżej 180°, posiada następujący przeciętny skład:

benzolu . . . . . 3 do 4%,
toluolu . . . . . 13 do 14%,

ksyloli . . . . . 11 do 12%,
homologów wyższych 10%,
węglowodorów grupy tłuszczowej 60 do 63%.

Przez destylację rozdziela się te ropy na wiele frakcyj w ten sposób, że niektóre z nich zawierają naprzykład obok węglowodorów tłuszczowych przeszło 50% benzolu bez toluolu, lub toluolu bez benzolu i ksyloli.

Wydzielanie węglowodorów aromatycznych z benzyn. — Mamy wydzielić węglowodór aromatyczny z benzyny, z którą jest on zmieszany. Cel ten osiągamy przez działanie chemiczne, zmieniające zupełnie punkt wrzenia węglowodoru, lecz pozostawiające bez zmiany benzynę.

Metoda nitrowania. — O ile produkt jest przeznaczony do fabrykacji środków wybuchowych, najwłaściwszy sposób polegać będzie na przeprowadzeniu nitrowania, przetwarzającego węglowodór aromatyczny w jednonitropochodnę. Niezbędna kąpiel jest wówczas dość rozcieńczoną, aby pozostawić benzynę nietkniętą.

Operacja uskutecznia się w nitratorach z żeliwa o pojemności 3 m^3, wyłożonych wewnątrz ołowiem, z mieszadłami stożkowemi, które obracają się z szybkością 320 obrotów na minutę.

Dla znitrowania benzyny toluolowej stosujemy mieszaninę nitracyjną o składzie:

HNO_3 29,5% H_2SO_4 55,5% H_2O 15%.

Wprowadzamy do aparatu 1640 kilogramów benzyny toluolowej, następnie 2220 kilogramów mieszaniny nitrującej i utrzymujemy z początku temperaturę 35°, a potem 40°, w przeciągu $^1/_2$ godziny po wlaniu mieszaniny; wreszcie, zatrzymujemy mieszadło i opróżniamy nitrator.

Ciecze usunięte z nitratorów przesyłamy do odstojników, gdzie węglowodory oddzielają się od kwasów odpadkowych. Po

odstaniu się kwasów w ciągu 4 do 5 godzin, usuwamy je do kadzi. Tu oddzielają się jeszcze drobne ilości węglowodorów, które co pewien czas zbieramy. Ponieważ kwasy odpadkowe zawierają niecały 1% HNO_3, przesyłamy je przeto bez denitrowania do aparatów koncentracyjnych. Aparaty te regenerują H_2SO_4 60^0 — 66^0 Baumé, używany przy fabrykacji kwasu azotowego.

Węglowodory kierujemy do cylindryczno-stożkowych płóczek z blachy, pokrytej ołowiem, zaopatrzonych w mieszadła, gdzie miesza się je dwukrotnie z roztworem sody. Drugi roztwór sody służy jeszcze przy następnej operacji w charakterze pierwszego. W ten sposób zobojętniamy węglowodory i oczyszczamy je od fenoli, powstałych wskutek częściowego utlenienia węglowodorów podczas nitrowania.

Usuwamy wreszcie benzynę ze znitrowanego węglowodoru przez prostą destylację w strumieniu pary wodnej, która porywa benzynę i pozostawia nitrozwiązek.

Ta sama metoda pozwala oddzielić od benzyn wyższe homologi toluolu: kumol i metaksylol.

Metoda sulfonowania.—Można również uskutecznić powyższe oddzielenie przez sulfonowanie zamiast nitrowania. Operacja ta jest zwłaszcza interesująca z ksylolami, gdyż pozwala wyosobnić metaksylol z orto i paraksylolu. Wyłożyliśmy już w rozdziale II zasady, na których opiera się powyższy proces.

Sulfonowanie orto i metaksylolu zachodzi bez trudności, gdy operujemy w temperaturze 55^0, w żeliwnych kotłach sulfonacyjnych, z równemi wagowo ilościami benzyny ksylolowej i kwasu siarkowego 92%-go. Orto i meta sulfopochodne, rozpuszczone w pozostałym kwasie siarkowym, oddzielają się od benzyny, która zawiera nie uległy zmianie para związek. Do mieszaniny dolewamy taką ilość wody, aby wolny kwas wykazywał 62% monohydratu. Całą mieszaninę wprowadzamy do zbiornika, odpornego na działanie rozcieńczonego kwasu siarkowego, i ogrzewamy parą do 130^0. Rozpoczyna się desulfonowanie metaksylolu, uwalniające nowe ilości H_2SO_4.

Dodajemy tyle wody, aby stale utrzymywać zawartość monohydratu w wolnym kwasie równą 62%.

Po ukończonem desulfonowaniu metaksylolu mieszanina idzie do dekantacji, gdzie się oddziela zregenerowany metaksylol od kwasów, zawierających ortosulfopochodnę.

Sulfonowanie pozwala również wydzielić benzol z zawierającej go w dużej ilości benzyny. Otrzymana sulfopochodna, oddzielona od benzyny przez dekantację, może być użyta do fabrykacji fenolu.

Pirogenacja rop naftowych (cracking).

Działanie ciepła na ropy naftowe. — Jeżeli niektóre ropy, jak naprzykład borneańskie, zawierają znaczne ilości węglowodorów grupy benzolowej, to w większości rop związki te występują tylko w nikłych ilościach: poniżej 0,4% w ropach Rosji i Rumunji, zupełnie nie występują we wszystkich ropach Ameryki. Można jednak otrzymać poważne ilości węglowodorów aromatycznych przez przegrzewanie tych rop w odpowiednich warunkach, gdyż wywołuje ono wtedy pewne zmiany chemiczne.

Istotnie, zauważono przypadkowo, że, poddając przegrzaniu oleje ciężkie z ropy, składające się z wyższych homologów metanu, powodowano rozbicie pewnej części cząsteczek z wytworzeniem węgla, metanu i niższych homologów. Można w ten sposób otrzymać, wychodząc z olei ciężkich, oleje niżej wrzące, o większej wartości handlowej. Rozrywaniu „cracking“ może również towarzyszyć łączenie się powstałych cząsteczek, prowadzące do węglowodorów aromatycznych.

Reakcje te dały początek licznym metodom przemysłowym i były studjowane systematycznie przez

Urząd Górniczy Stanów Zjednoczonych, mający na celu produkowanie gazoliny dla motorów benzynowych z olei ciężkich oraz benzolu i toluolu z gazoliny. Najlepsze wydajności węglowodorów aromatycznych niskowrzących otrzymujemy przez nagłe ogrzewanie gazoliny w granicach 625° i 700°, pod ciśnieniem powyżej 8 kg.

Otrzymywanie fenolu. — Ze wszystkich wyłożonych przez nas sposobów otrzymywania ciał aromatycznych, jedynie destylacja smoły daje fenole i to w minimalnych ilościach. Tymczasem fenol C_6H_5OH służy do fabrykacji jednego z najlepszych i najwięcej używanych materjałów wybuchowych: trójnitrofenolu czyli kwasu pikrynowego. Musiano przeto dla zaspokojenia zapotrzebowania uciec się do metod syntetycznych fabrykacji, wychodząc z benzolu. Benzol jest surowcem, występującem daleko obficiej, aniżeli fenol otrzymywany ze smoły.

W użyciu są dwie metody: przy pierwszej, przeprowadzamy benzol w fenol, który następnie nitrujemy; przy drugiej, przetwarzamy benzol w chlorobenzol, a potem w dwunitrochlorobenzol. Dwunitrochlorobenzol, po zmydleniu sodą żrącą, daje dwunitrofenol. Dwunitrofenol używa się jako taki lub donitrowuje na kwas pikrynowy.

Opiszemy teraz kolejno fabrykacje fenolu i chlorobenzolu.

Syntetyczne otrzymywanie fenolu. — Przy fabrykacji tej, którą należy starannie nadzorować, zaczynamy od sulfonowania benzolu, traktując go kwasem siarkowym w temperaturze 120°. Jako reakcja odwracalna, sulfonowanie ustaje, gdy kwas zawiera 78% monohydratu (kwas 60° Bé). Jest przeto rzeczą korzystną, celem przeprowadzenia sulfonowania określonej ilości benzolu zapomocą minimum kwasu, używać kwas możliwie stężony. Można sulfonować zapomocą oleum, zawierającego 5% wolnego SO_3. Przy silniejszej

koncentracji wytwarzamy znaczne ilości dwufenylosulfonu. W praktyce stosuje się zwykle kwas siarkowy stuprocentowy. Potrzeba wtedy dla sulfonowania 1000 kg benzolu 2260 kg kwasu, a przy stężeniu 94% — 3300 kg.

Sulfonowanie prowadzimy w temperaturze 120°, w kotle żeliwnym o podwójnych ścianach, ogrzewanych parą. Aparat sulfonacyjny jest połączony z chłodnicą ołowianą, która skrapla i kieruje do separatora parujące stale benzol i wodę. Wodę usuwamy, benzol zaś wraca do aparatu. Otrzymujemy w ten sposób mieszaninę kwasu benzolosulfonowego i siarkowego. Traktujemy ją poniżej 85° roztworem siarczanu sodowego, wystarczającym dla przeprowadzenia sulfopochodnej w sól sodową. Roztwór ten jest zmieszany z ilością mleka wapiennego, dostateczną do zobojętnienia całego kwasu siarkowego, łącznie z kwasem zawartym w siarczanie. Mieszaninę przepuszczamy przez filtr próżniowy, nadmiar wapna strącamy wrzącym węglanem sodowym, dekantujemy i odparowywujemy do suchości, poczem suszymy w suszarce powietrznej. Sól kwasu benzolosulfonowego przeprowadzamy wówczas w fenolan przez stapianie z sodą żrącą, w myśl reakcji:

$$C_6H_5SO_3Na + 2NaOH = C_6H_5ONa + SO_3Na_2 + H_2O.$$

Operację prowadzi się w temperaturze 340°, stosując nadmiar sody kaustycznej: 25% powyżej ilości teoretycznej. Produkt reakcji rozpuszczamy w wodzie ogrzenej do 40°, w ten sposób, aby otrzymać gęstość 1,22 do 1,3. Utworzony siarczyn, prawie nierozpuszczalny w roztworze fenolanu sodu w temperaturze 100°, zbieramy na filtrze próżniowym i w ten sposób oddzielamy roztwór fenolanu sodu.

Następnie fenolan zakwaszamy, przez dodanie do niego kwasu siarkowego 50° Baumé. Rozłożony fenolan uwalnia fenol i, z jednej strony, otrzymujemy roztwór fenolu, który idzie do destylacji, celem wydzielenia zeń czystego C_2H_5OH, z drugiej zaś strony — roztwór siarczanu sodowego, zawierający poniżej 5% fenolu. Większa część tego ostatniego używa się do traktowania kwasu benzolosulfonowego na początku fabrykacji.

Destylacja daje fenol czysty, następnie fenol wilgotny, który dekantujemy i rektyfikujemy, oraz wody odpadkowe, stosowane do rozpuszczania fenolanu sodu. W kotle destylacyjnym pozostaje smoła, którą usuwamy.

Fabrykacja chlorobenzolu. — Chlorobenzol otrzymuje się przez bezpośrednie działanie chloru na benzol, na zimno, w obecności żelaza jako katalizatora.

Operację prowadzimy w aparatach blaszanych, żeliwnych lub z blachy pokrytej ołowiem, zaopatrzonych w mechaniczne mieszadła i wężownice do oziębiania, które pochłaniają wydzielone przez reakcję ciepło. Ładunek benzolu wprowadzamy do aparatu, zawierającego już katalizator, zwykłe stróżki żelazne, następnie wpuszczamy tam strumień chloru, uprzednio wysuszony w wieży, zraszanej skoncentrowanym kwasem siarkowym. Temperaturę utrzymujemy w granicach 25° do 30°. Reakcja powoduje wydzielanie się gazowego chlorowodoru, który porywa ze sobą benzol. Benzol ten, skroplony w chłodnicy, powraca do aparatu. Pozostawienie w aparacie małej ilości produktów chlorowych z poprzedniej operacji ułatwia początek reakcji. Gęstość cieczy, równa z początku gęstości benzolu, to jest 0,880, stopniowo wzrasta; gdy osiągnie 0,50, kierujemu strumień chloru do innego aparatu. Ciecz zawiera wtedy jeszcze prawie 25% nietkniętego benzolu.

Chlorowanie 1500 litrów benzolu zachodzi w obecności 300 kilogramów stróżków żelaznych w ciągu 12 do 14 godzin. Katalizator powoli się zużywa. Gdy uzyskany produkt ma zapach chloru, dorzucamy 25 kilogramów nowych stróżków. W razie przedostania się wilgoci do wnętrza aparatu, katalizator nie działa; jest regenerowany przez mycie rozcieńczonym kwasem solnym, potem czystą wodą, oraz wysuszenie.

Możemy również prowadzić operację w sposób ciągły: przez krążenie benzolu w wielu aparatach, ustawionych jeden za drugim, przy cyrkulacji chloru w odwrotnym kierunku.

Stróżki żelazne można zastąpić tlenkiem żelaza, naprzykład wypałkami pirytowemi.

Gazy uchodzące z chłodnicy, umieszczonej na aparacie, przechodzą przez szereg garnków, gdzie osadza się warstwa chlorobenzolu. Niekiedy ułatwiamy powstawanie tego osadu, studząc uprzednio gazy w wężownicy. Kwas solny jest następnie absorbowany niemal całkowicie w wieżach, zraszanych metodycznie krążącą w nich wodą.

Chlorobenzol zawiera około 25% nietkniętego benzolu, od 3 do 5% wielochloropochodnych i ślady kwasu solnego. Mie-

szaninę zobojętniamy, mieszając ją energicznie z wapnem lub przepuszczając przez suchy węglan sodu; następnie frakcjonujemy w kolumnie destylacyjnej, gdzie chlorobenzol uwalnia się od benzolu, potem w kolumnie rektyfikacyjnej, która oddziela jednochlorobenzol od wielochloropochodnych. Te ostatnie zawierają jeszcze przy wyjściu z kolumny 50% jednochlorobenzolu i są ponownie rektyfikowane w próżni, pod ciśnieniem od 8 do 10 centymetrów rtęci; w rezultacie, nie zawierają ponad 3 do 4% jednochlorobenzolu.

Przy oziębianiu wielochloropochodne pozostawiają prawie czysty paradwuchlorobenzol, który może być kolejno jedno i dwunitrowany zapomocą stężonych mieszanin nitracyjnych.

Anilina i dwufenyloamina. — Fabrykacja aniliny polega na redukcji nitrobenzolu zapomocą wodoru, wydzielanego przez traktowanie żeliwa kwasem solnym.

Do bębna żeliwnego na 3000 litrów wprowadzamy 500 litrów wody, 1000 kilogramów nitrobenzolu, 200 kg stróżków żeliwnych i 50 kg kwasu solnego 22° Bé. Przepuszczając parę, podnosimy temperaturę do 80°, poczem temperatura wzrasta już sama do 100°. Połączona z aparatem chłodnica skrapla wodę oraz pary wydzielającego się nitrobenzolu i aniliny, pochłaniając w ten sposób wytworzone przez reakcję ciepło. Wprowadzamy wówczas od 900 do 1000 kg stróżków żeliwnych, porcjami po 25 kg oraz 40 kg kwasu solnego, po 10 kg. Aparat jest w ruchu, dopóki próbka mieszaniny nie jest zupełnie rozpuszczalną w rozcieńczonym kwasie solnym. Dodajemy wtedy 45 kg wapna gaszonego, aby rozłożyć utworzony chlorowodorek aniliny i uwolnić anilinę. Mieszaninę pozostawiamy w spokoju $1\frac{1}{2}$ godziny. Większa część aniliny zbiera się u góry i oddziela przez dekantację, resztę unosi para wodna.

Przebieg operacji trwa około 20 godzin. Oddekantowaną i ostudzoną anilinę przepuszczamy przez filtr-prasę i destylujemy w próżni. 1000 kg nitrobenzolu daje w ten sposób 690 kg aniliny.

Dwufenyloamina otrzymuje się przez kondensację aniliny z chlorowodorkiem aniliny w temperaturze 280°, pod ciśnieniem 6 do 8 kg.

Najpierw przygotowujemy mieszaninę 234 kg aniliny i 215 kg chlorowodorku, ładując do próżniowego aparatu destylacyjnego, z emaljowanego żeliwa, 425 kg aniliny i 200 kg handlowego kwasu solnego 30%-go. Z początku ogrzewamy pod zwykłym ciśnieniem, potem w próżni, po dojściu temperatury do 110°. Woda destylowanego kwasu porywa nieco aniliny, tak, iż przy końcu suszenia mieszanina posiada skład wymagany. Ciekłą jeszcze mieszaninę przesyłamy do autoklawów, ogrzewanych na wolnym ogniu. W ciągu 3—4 godzin podnosimy temperaturę do 280°, które utrzymujemy przez 12 godzin; potem ogień gasimy.

Gdy temperatura spadła do 160°—180°, wylewamy zawartość autoklawu do drewnianej kadzi, zawierającej 1000 litrów wody z NaCl i 75 kg HCl. Ciecz mieszamy bardzo energicznie parą i mieszadłem mechanicznem. Anilina w nadmiarze wiąże się z kwasem. Kadź zamknięta pokrywą jest zaopatrzona w chłodnicę, która kondensuje pary aniliny i odsyła je z powrotem do kadzi. Po odstaniu się w ciągu jednej godziny, chlorowodorek aniliny pozostaje nadal rozpuszczony w wodzie z solą kuchenną, a ciekła dwufenyloamina wypływa na powierzchnię; zbieramy ją i przemywamy wielokrotnie wodą, zakwaszaną coraz mniejszemi porcjami kwasu solnego, a przy końcu słabo alkaliczną. Ciekły produkt suszymy w emaljowanej kadzi z żeliwa i destylujemy. Otrzymujemy 5% wody, 10% produktów wyjściowych, zawierających przeważnie anilinę, i 5% smoły, co, zebrane i przedestylowane, daje około 20% aniliny. Anilina idzie z powrotem do przeróbki.

Utworzony w czasie procesu chlorowodorek aniliny rozkładamy węglanem sodu i sodą żrącą. Oddzielającą się od roztworu anilinę zbieramy i destylujemy.

Dwufenyloamina używa się jako stabilizator prochów nitrocelulozowych; służy również do fabrykacji materjału wybuchowego sześcionitrodwufenyloaminy.

ROZDZIAŁ V.

Aparatura do fabrykacji materjałów wybuchowych.

Metale stosowane w aparaturze. Ciała obdarzone własnościami wybuchowemi otrzymuje się przez działanie mieszaniny nitrującej na związki organiczne. Takie ciała organiczne jak np. fenol i krezol lub ich związki nitrowe nie nadgryzają aparatury, w której są wytwarzane, gdyż powstałe w ten sposób sole natychmiast byłyby rozłożone przez kwas siarkowy cieczy nitrującej. A więc przy wyborze materjału na aparaturę chodzi przedewszystkiem o to, żeby była trwałą na działanie mieszaniny nitrującej.

Żelazo w formie żeliwa lub blachy jest materjałem najdogodniejszym, o ile zastosowanie jego w danym razie jest możliwe.

Kwasy, nie zawierające powyżej 30—35% wody, nie nadgryzają na zimno żelaza; kwas siarkowy 53° Bé może być przewożony w żelaznych cysternach. Również wszystkie mieszaniny nitrujące skoncentrowane za wyjątkiem mieszanin dla trójnitrofenolu i trójnitrokrezolu mogą być używane w aparatach żelaznych, pomimo że przy operacjach tych temperatura reakcji dochodzi do 100°. Że-

liwo naogół jest bardziej wytrzymałe od żelaza w blasze. Dodać tu należy, że żelazo i żeliwo są równie wytrzymałe na suchy chlor.

Kwas siarkowy i mieszaniny nitrujące rozcieńczone jak np. mieszaniny do mononitrowania, zawierające poniżej 50—60% monohydratu siarkowego, działają bardzo silnie na żelazo; dlatego w tych wypadkach żelazo musi być wyłączone z aparatury i zastąpione przez ołów.

Dla kwasu azotowego można używać żeliwo tylko w razie wysokiej koncentracji, 48° Bé; w tym wypadku ołów nie jest trwały. Stosować wtedy można glin, zawierający 92,5% czystego metalu. W rzeczywistości metal ten jest rozgryzany przez wszystkie kwasy, lecz tworzy on sole nierozpuszczalne w kwasach, pokrywajace jego powierzchnię i chroniące go od dalszego oddziaływania. Glin wytrzymuje dostatecznie zetknięcie się z kwasem azotowym rozcieńczonym i skoncentrowanym. Maksymum oddziaływania zachodzi z kwasem pośredniej koncentracji mianowicie przy 42° Bé. Na gorąco rozgryzanie wzrasta szybko przy wszystkich koncentracjach i metal ten w tym wypadku nie może być stosowany.

Przy nitrowaniu fenolu i krezolu używa się kwasów rozcieńczonych; dlatego dla tej aparatury najodpowiedniejszym byłby ołów; lecz istnieje tu tak wielkie niebezpieczeństwo zetknięcia się tego metalu z tworzącemi się nitrozwiązkami, że należy go zupełnie w danym razie wyłączyć. Zdarzały się już wielkie wybuchy, dzięki temu że przez uszkodzenie części aparatury kawałki ołowiu dostawały się do aparatu nitracyjnego; dlatego też przy operacjach tych należy wogóle unikać metali i stosować kamionkę.

Od kilku lat znajdują się w handlu stopy o składzie zabezpieczającym kwasoodporność a specjalnie przeciwko kwasom siarkowemu i azotowemu: rodzaj bardzo ważny tych stopów stanowi żelazokrzem (elianite, tantiron i inne); są to stopy krzemu i żelaza, posiadające wygląd żeliwa. Nie będąc tak kruchym i tak wrażliwym na zmiany temperatury jak kamionka, żelazokrzem jest jednak bardziej kruchym od żeliwa, obróbka jego jest trudna; pomimo tego użycie jego zaczyna się rozpowszechniać.

Inny metal, zwany metalem Borchersa, od nazwiska wynalazcy jego, twórcy elektrometalurgji w Niemczech, jest jeszcze mniej wrażliwym na działanie kwasów i poddaje się łatwo obróbce. Jest to stop chromu i niklu o zawartości 30% chromu z małemi domieszkami srebra, molybdenu i aluminium. Połączenie tych metali tworzy stop bardzo drogi. Podobno w Niemczech udało się walcować stop ten i otrzymać cienkie blachy, z których można wyrabiać lekkie aparaty o cenach przystępnych.

Stop taki jest rzeczywiście bardzo odporny na kwasy i okazało się możliwe budować z niego aparaty nitracyjne do wyrobu kwasu pikrynowego przy użyciu saletry, pomimo że przy operacji tej wydziela się kwas solny, wskutek chlorków zawartych w saletrze.

Aparaty nie metalowe. Jeżeli jest się zmuszonym unikać metali, można stosować szkło, glinę, kwarc stopiony, ławę wolwikową i cegły polewane.

Szkło jest nadzwyczaj kruche i używa się tylko wtedy, gdy potrzebna jest jego przezroczystość; używa się go do wyrobu rur o małej średnicy i długości, latarni pozwalających śledzić przepływ płynu i gazu, na balony do magazynowania i transportu kwasów.

Balony te umieszcza się otoczone słomą lub sianem w koszach z wikliny lub wstęg żelaznych. Przy transportowaniu kwasu azotowego balony te przedstawiają duże niebezpieczeństwo, gdyż w razie stłuczenia się rozlany kwas może spowodować pożar. Najlepiej przechowywać balony takie w wannach z wodą, gdyż w razie stłuczenia się nie grozi niebezpieczeństwo pożaru.

Zaczęto używać w ostatnich latach balony pokryte warstwą korkową grubości jednego lub dwóch centymetrów i otoczone blachą formy balonu aż do szyjki. Urządzenia takie są lekkie i bezpieczne przy przewożeniu.

W każdym razie przewóz kwasu azotowego jest niedogodny i należy, o ile to możliwe, starać się wyrabiać kwas ten na miejscu jego spotrzebowania i dostarczać do oddzielnych pracowni przy pomocy rurociągów.

Wyroby kamionkowe są mniej kruche aniżeli szkło, lecz zato zupełnie nie wytrzymują szybkich zmian temperatury. Z kamionki wyrabia się turille, rury, wężownice do oziębiania kwasów i do ich kondensowania i zbiorniki, które jednak w praktyce nie mogą przekraczać 1000 litrów.

Sposób uszczelniania przewodów rurowych dla kwasów przedstawia zadanie ogromnie ważne w technice. Przewody te mogą składać się z rur stożkowych, które się nakłada jedne na drugie. Odstępy zaś pomiędzy połączeniami zatyka się masą kwasoodporną, składającą się ze szkła wodnego i ciała obojętnego (pyłu azbestowego, siarczanu baru, krzemionki tłuczonej, pyłu lawy wolwikowej lub mieszaniny tych ciał). Urządzenie takie jest dogodne jeżeli spadek jest tak znaczny, że nie dopuszcza do zaciekania kwasu w połączenia.

Zwykle przewody gliniane składają się z rur o kołnierzach płaskich lub stożkowych; połączenie typu pierwszego z kołnierzem rury metalowej jest zwykle nietrwałe; połączenia rur kamionkowych są ściśnięte kołnierzem metalowym, składającym się z trzech płytek złączonych z sobą śrubami. Pomiędzy płaskie połączenia kamionkowe, posiadające okrągły żłobek, wkłada się płytkę kauczukową lub tekturę azbestową, nasyconą szkłem wodnym. Kołnierze stożkowe łączy się w podobny sposób przy pomocy żeliwnej armatury. Często dla zabezpieczenia części kamionkowych używa się armatury żeliwnej, złożonej z dwóch części ściągniętych śrubami; pomiędzy części żeliwne i kamionkowe wkłada się warstwę masy klejącej; części kamionkowe wystające z kołnierza żelaznego zostają następnie spiłowane. Nadmieniliśmy powyżej że kamionka źle wytrzymuje zmiany temperatury; w ostatnich czasach zastępuje się ją przez kwarc stopiony. Wyroby takie zjawiły się najpierw w Niemczech, potem w Anglji, a ostatnio wyrabiane są i we Francji w Largentière-la-Bassée. Kwarc stopiony posiada współczynnik rozszerzalności prawie równy zeru, dla tego przy nagrzewaniu i chłodzeniu niema zjawiska natężenia pomiędzy cząsteczkami. Naczynie kwarcowe wyrabia się przez doprowadzenie piasku w piecu elektrycznym do stanu miękkości. Wkłada się do żelaznej formy kawałek zmiękczonego kwarcu w formie miseczki, do której wrzuca się garstkę ciała, posiadającego zdolność wydzielania przy wyższej temperaturze dużej ilości gazu. Prężność powstałego gazu rozpycha miseczkę kwarcową, przytłacza ją do żelaznej formy i nadaje kwarcowi pożądany kształt. Otrzymane naczynie oczyszcza się i wykańcza na kamieniu. Udało się odtworzyć

z kwarcu wszystkie naczynia wyrabiane dotąd z gliny jako wężownice i zbiorniki rozmaitych form.

Przed stosowaniem kwarcu stopionego używano do wyrobu naczyń trwałych na gorąco lawy wolwikowej z Auvergne; jednak wobec parowatości lawy należy naczyniom nadawać dużą grubość, co utrudnia przewodnictwo ciepła i daje znaczne jego straty.

Cegły polewane są trwałe na kwasy i przez wypalenie w temperaturze topienia stają się nie porowate dla płynów.

Przy pomocy lawy wolwikowej i cegieł polewanych można budować aparaty kwasoodporne dużych rozmiarów. Połączenia cegieł muszą być możliwie najcieńsze i są zrobione z masy zawierającej szkło wodne i materjały obojętne dobrze wymieszane. Możemy tu podać jako przykład, skład takiej masy; zawiera ona $^1/_3$ szkła wodnego, $^1/_3$ azbestu, $^1/_6$ siarczanu baru i $^1/_6$ żwiru tłuczonego.

Cement taki twardnieje prędko na powierzchni; szkło wodne pod wpływem kwasu rozkłada się i daje tlenek krzemu; po stwardnieniu masy na powierzchni pozostaje ona miękką w środku nawet po kilku miesiącach. Konstrukcje takie należy chronić od wpływu deszczu, gdyż woda może wymyć szkło wodne i osłabić połączenie.

Aparatura do przesyłania kwasów. Przesyłanie kwasów odbywa się zapomocą pomp lub powietrza ścieśnionego. Pompy są przeważnie typu centryfugalnego z ołowiu lub z żeliwa, w których obracająca się część jest umieszczona na końcu osi; w ten sposób pompa posiada tylko jeden dławik. Ta właśnie część

jest w pompie centryfugalnej najbardziej delikatna i przyczyniająca dużo trudności.

Pompy buduje się również z kamionki lecz są one nietrwałe; aluminjum jest też nietrwałe jak w pompach tak i w wentylatorach: pod wpływem dużego tarcia płynu na metal nie może on wytworzyć ochronnej warstwy tlenku aluminjum i dlatego jest on silnie rozgryzany. Dlatego też jeżeli nie można w pompie stosować ani ołowiu, ani żeliwa, należy przesyłać kwasy zapomocą ścieśnionego powietrza, pomimo że sposób ten jest bardzo nieekonomiczny, gdyż pochłania duże ilości energji mechanicznej.

Powietrze ścieśnione może być stosowane w aparatach dwóch typów: w emulserach i przesyłaczach (monte jus). Zasada ich jest następująca: kwas spływa z rezerwuaru do rury schodzącej w dół, która następnie zagina się i podnosi do góry aż do rezerwuaru górnego. Dolna część podnoszącej się rury posiada odgałęzienie rurkowe, przez które można wtłaczać ścieśnione powietrze. Otrzymuje się więc jedną rurę pełną kwasu i drugą napełnioną pęcherzykami powietrza, które podnoszą kwas. Wobec małego ciężaru powietrza waga słupa podnoszącego się jest mniejsza od wagi słupa schodzącego; w ten sposób mieszanina powietrza i płynu przechodzi stale do górnego rezerwuaru. Urządzenia te muszą mieć słup schodzący przynajmniej równej długości słupa podnoszącego się; z tego względu wysokość podnoszenia płynu jest tu ograniczona.

Przesyłacz (monte jus) jest aparatem bardziej udoskonalonym. Działanie jego odbywa się w trzech fazach. W pierwszej fazie kwas wpływa do przesyłacza, który się składa ze zbiornika o ściankach wytrzymałych na

ciśnienie, jednocześnie powietrze wypływa przez otwarcie odpowiedniego kranu. W drugiej fazie, gdy zbiornik jest już napełniony, zamyka się dopływ kwasu i ujście powietrza, natomiast otwiera się przewód powietrza ścieśnionego; ciśnienie powietrza wytłacza wtedy kwas przez rurę wylotową, sięgającą dna przesyłacza, do miejsca przeznaczenia; w trzeciej fazie, gdy zbiornik jest już opróżniony, dopływ powietrza zostaje zamknięty, a powietrze zawarte w zbiorniku rozszerza się do ciśnienia atmosferycznego bądź to przez rurę wylotową lub przez otwór, który służy do wylotu powietrza podczas napełniania zbiornika; następnie operację można powtórzyć.

W ostatnich dwudziestu latach zbudowano cały szereg urządzeń, pozwalających na przeprowadzanie tych trzech faz w sposób automatyczny.

Aparaty te opierają się na następujących zasadach ogólnych: rura, przez którą kwas dopływa, posiada klapę, która zamyka się, gdy ciśnienie w przesyłaczu zostanie osiągnięte i kwas wtedy nie może powracać do rury doprowadzającej. Przesyłacz posiada dwa otwory: jeden dla wypuszczania powietrza podczas napełniania i drugi dla wprowadzania powietrza ścieśnionego. Oprócz tego w aparacie znajduje się pływak, który pozostawia pierwszy otwór otwarty, a drugi zamknięty podczas napełniania. Kiedy przesyłacz zostanie napełniony, pływak zmienia pozycję, zamykając pierwszy otwór i otwierając drugi z dopływem powietrza.

Co się tyczy przebiegu odwrotnego, może on być zrealizowany w sposób dwojaki zależnie od typu aparatu: w aparatach starych pływak zostaje zatrzymany w swej górnej pozycji w czasie całego okresu opróżniania po-

mimo stałego obniżania się poziomu kwasu aż do zupełnego opróżnienia rury wyprowadzającej. Przewód ten o średnicy dość znacznej daje łatwy przepływ powietrza, które jest doprowadzane przez otwór wąski; powietrze zaczyna się rozszerzać gwałtownie w rurze, ciśnienie spada i pływak odrazu opada. Urządzenie takie powoduje wielkie straty powietrza ścieśnionego.

W aparatach udoskonalonych nowego typu dopływ powietrza zostaje zamknięty i zostaje ono wypuszczone przed zupełnym opróżnieniem się przesyłacza. W ten sposob zużywa się za każdym razem tylko ilość powietrza równą objętości wytłoczonego kwasu; powietrze to zostaje wypuszczone gdy posiada jeszcze prawie swe całkowite ciśnienie początkowe.

Wszystkie te aparaty posiadają małą wydajność mechaniczną. Ściśnienie powietrza w kompresorze powoduje wydzielanie się ciepła, które usuwa się przez ochładzanie wodą aby uniknąć niszczenia samego kompresora; w ten sposób traci się część jego pracy. Powietrze w przesyłaczu działa jak sprężyna wstawiona pomiędzy tłokami kompresora a kwasem; ściska się najpierw tę sprężynę, która zaczyna wytłaczać płyn wtedy dopiero, gdy ciśnienie jej dojdzie do pewnego napięcia; potem, gdy płyn jest już wytłoczony, odrzuca się sprężynę jeszcze napiętą bez wykorzystania zawartej w niej energji.

Przepędzanie gazów kwaśnych odbywa się przy pomocy wentylatorów; ma to miejsce przy przewietrzaniu aparatów wydzielających gazy szkodliwe. Wobec tego, że gazy te są zawsze przeładowane wilgocią, nie można używać do budowy tych aparatów żelaza lub żeliwa, lecz zależnie od okoliczności kamionkę lub ołów. Na-

leży tu zauważyć że wentylatory kamionkowe, jako tłuczące się łatwo, powinny być okryte ochronami, które w razie wypadku rozbicia się zatrzymałyby rozlatujące się kawałki.

Stosować można również ciąg pobudzony przez wprowadzenie do kolektora dymowego powietrza z rezerwoaru pod ciśnieniem lub z wentylatora zwyczajnego; w ten sposób wywołuje się depresję, wyciągającą pary kwaśne. Urządzenie takie chociaż droższe od wentylacji zwyczajnej wymaga jednak bardzo mało reperacji i jest nadzwyczaj proste w użyciu. Przy wentylowaniu szeregu aparatów urządzenia podobne są specjalnie wskazane.

Jeżeli nitrowanie odbywa się zapomocą mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego, mieszaninę tę przygotowuje się w aparacie, w którym składniki zostają wymieszane mieszadłem mechanicznem lub powietrzem ścieśnionem. Mieszanie powietrzem jest najprostsze, gdyż nie wymaga urządzeń mechanicznych; natomiast posiada tę złą stronę, że wprowadza się wilgoć z powietrzem i częściowo wypędza się kwas azotowy. Jest to często urządzenie prowizoryczne, które zmienić należy przy instalacji ostatecznej. Mieszaninę nitrującą powinno się przygotować w dużych ilościach na szereg operacyj, a skład jej dokładnie określić przed jej użyciem.

Aparatura do nitrowania. Wyrób właściwy materjałów wybuchowych zaczyna się od nitrowania; opiszemy tu aparaturę do nitrowania kwasu pikrynowego i trójnitrokrezolu; przy operacjach tych używa się kwasu słabego. Dalej opiszemy też przy fabrykacji nitrogliceryny i bawełny strzelniczej aparaturę używaną przy wyrobie materjałów tych, posiadających własności specjalne.

Wszystkie inne nitracje odbywają się w aparatach żeliwnych pojemności od jednego metra sześciennego do pięciu. (Fig. 10). Różne fazy operacji przeprowadza się przy określonych temperaturach; dlatego aparat musi posiadać termometr, zanurzający się w kąpieli nitrującej i ochroniony zewnętrznie rurką metalową od uderzeń płynu. Należy od czasu do czasu kontrolować dokładnie działanie termometru; może zdarzyć się, że kolumna rtęci przerwie się, lub dolny rezerwuar ulegnie pęknięciu. W takim razie wskazania termometru nie odpowiadają rzeczywistej temperaturze, co może spowodować pożar przez rozpędzenie się reakcji lub nawet eksplozję. Regulowanie temperatury odbywa się przez nagrzewanie parą lub przez chłodzenie wodą. W tym celu aparat posiada podwójne dno, do którego wprowadza się parę lub wodę.

Praktycznie jest pokryć zewnętrzną stronę dna izolatorem kalorycznym, gdyż rachunek wskazuje, że nie można lekceważyć ciepła traconego przez promieniowanie. Dla oziębiania bardzo energicznego wstawia się wewnątrz aparatu wężownicę ołowianą lub stalową, utrzymaną na pewnej odległości od ścianki aparatu zapomocą rusztowania.

Wężownice te powodują zawsze duże trudności, gdyż prędko bardzo zużywają się przy większości nitracji, a zmiana ich, wymagająca otwierania całego aparatu, należy do poważnych reperacyj. Można je zastąpić przez rury żeliwne zamknięte z jednej strony i osadzone otwartemi końcami w pokrywie. Rury te, przez które przepływa woda, są pogrążone w cieczy nitrującej. Jeżeli jedna z nich zostaje uszkodzona, zmiana jej nie nastręcza tyle trudności.

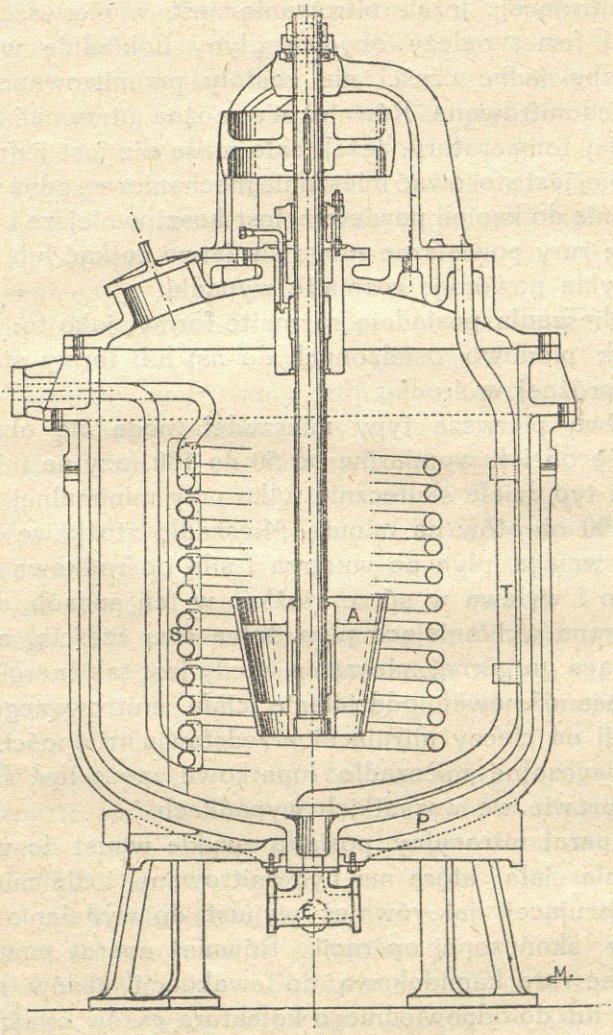


Fig. 11. — Nitrator.

Naogół ciała nitrowane są mało rozpuszczalne w cieczy nitrującej; jeżeli nitrowanie jest w pierwszej lub drugiej fazie, należy obydwa płyny dokładnie wymieszać aby jedne części nie zostały przenitrowane inne zaś niedonitrowane. Również nie można utrzymać odpowiedniej temperatury, jeżeli cała masa nie jest jednolita. Najlepiej jest stosować mieszanie mechaniczne, gdyż wprowadzanie do kąpieli powietrza jest kosztowniejsze i mniej pewne; rury powietrzne mogą się łatwo zatkać lub stłuc, co zwykle powoduje rozmaite wypadki.

Mieszadła posiadają rozmaite formy, jako to: helis, łopatek pionowo osadzonych do osi lub formy stożkowej i próżnej w środku.

Dwa pierwsze typy mieszadeł mogą się obracać zależnie od ich wymiarów od 50 do 100 razy na minutę; ostatni typ działa skutecznie tylko przy minimalnej ilości 200—300 obrotów na minutę. Mieszadło stożkowe przez tarcie wciąga płyn do wnętrza i siłą odśrodkową podnosi go i wylewa w górze stożka; w ten sposób działa jak pompa wchłaniająca płyn dolną swą częścią, a wypychająca go górną; mieszanie wtedy jest tak energiczne, że czasami nawet oddzielenie ciała znitrowanego po operacji od cieczy nitrującej przedstawia trudności.

Zwyczajne mieszadło łopatkowe może być stosowane prawie we wszystkich wypadkach.

Aparat nitracyjny posiada zwykle wpust do wprowadzania ciała, które ma być znitrowane, i dla mieszaniny nitrującej, jak również wypust do wydalania produktów skończonej operacji. Również aparat powinien posiadać rurę kamionkową do ewakuacji gazów nazewnątrz lub do odpowiedniego kolektora gazów kwaśnych, tworzących się podczas operacji.

Zwykle produkt nitracji wychodzi z aparatu nitracyjnego w stanie płynnym i zmieszany z kwasem odpadkowym. Rozdział dwóch płynów odbywa się w rozdzielaczu: ciało znitrowane jako lżejsze wypływa na wierzch. Jednak na granicy dwóch płynów istnieje warstwa przejściowa, gdzie rozdział ten nie jest wyraźny; dlatego rozdzielacz posiada dwa wypusty jeden nad drugim w odległości przewyższającej szerokość tego pasa. Kwas odpadkowy wydala się przez wypust dolny aż do momentu, kiedy produkt znitrowany czysty dojdzie do poziomu wypustu górnego. Zatrzymuje się wtedy wypływ kwasu i otwiera wypust górny, przez który wypływa produkt znitrowany zupełnie czysty. Poniżej wypustu górnego pozostaje tylko warstwa z produktem niedostatecznie rozdzielonym. Część ta pozostaje w aparacie.

Mycie produktu znitrowanego. Każden produkt po znitrowaniu jest przesiąknięty kwasem w mniejszym lub większym stopniu, zależnie od jego natury i stanu fizycznego. Po odsączeniu produkty te zostają wymyte czystą wodą; jeżeli są one nierozpuszczalne, to mycie lepiej przeprowadzić wodą gorącą, gdyż wtedy operacja ta odbywa się prędzej.

Czasami mycie wodą czystą bywa uzupełniane przez mycie słabym roztworem alkalicznym sody, a potem ostatecznie wodą czystą. Jeżeli produkt myty jest w stanie stałym, wtedy po operacji tej wychodzi mocno przesiąknięty wodą, którą usuwa się mechanicznie, a na zakończenie w suszarce.

Oddzielanie wody. Pierwsze oddzielanie wody odbywa się zapomocą wirówek, filtrów próżniowych lub filtr-pras.

Wirówki. Wirówki składają się z kosza cylindrycznego z blachy dziurkowanej, przymocowanego do krążka osi pionowej. Całość jest umieszczona wewnątrz kadzi żeliwnej; oś jest poruszana za pomocą transmisji umieszczonej w części górnej lub dolnej pod wirówką; ten ostatni sposób jest wygodniejszy podczas ładowania i wyładowania wirówki. Kosz posiada szybkość obrotową zgodną z wytrzymałością jego; zwykle szybkość ta dochodzi do 1000—1200 obrotów na minutę dla koszów średnicy jednego metra.

Pod działaniem siły odśrodkowej, wytworzonej tą szybkością, woda wychodzi z ciała, przenika przez otwory w koszu, poczem zostaje rzuconą o ściankę kadzi, skąd wypływa przez odpowiedni otwór.

W handlu znajdują się dwa typy wirówek: w jednych oś pionowa jest sztywnie utrzymana w tej pozycji. Wobec reakcyj bardzo silnych, wywołanych nierównomiernością rozłożenia ciężaru, konieczny jest tu fundament bardzo ciężki.

W drugim typie oś jest giętka i opatrzona stabilizatorami, które automatycznie ustawiają się odpowiednio do pozycji rozmieszczonego materjału w koszu. Przy takim układzie reakcje są o wiele słabsze; dlatego nie trzeba budować fundamentów tak ciężkich. Budowa aparatu takiego musi być dokładnie wystudjowana, ażeby nie wywołać tarcia kosza o kadź.

Kadź ta zużywa się przez silne tarcie płynu, wyciekającego z kosza. Zużycie to powinno być obserwowane dokładnie, gdyż w razie pęknięcia kosza kadź powinna wytrzymać uderzenie to, aby zatrzymać rozpadające się odłamki.

Streszczając się możemy stwierdzić, że wirówki naogół są bardzo praktyczne; jednak wobec intensywnej ich pracy mechanicznej należy często kontrolować ich bieg i części składowe.

Kosze wirówek do odfiltrowania kwasu pikrynowego powinny być pokryte masą ochraniającą (ebonit lub farba kauczukowa) i niedopuszczającą do tworzenia się pikrynjanów, a cały aparat bezwzględnie nie powinien posiadać części ołowianych. Użycie wirówki pozwala sprowadzać zawartość wilgoci w ciele odfiltrowanym do 5 — 10%.

Filtry próżniowe. Filtry próżniowe odtwarzają w ramach technicznych urządzenia stosowane w laboratorjach: ciało stałe rozrzedzone wodą, którą należy usunąć, dostaje się do kadzi opatrzonej podwójnem dnem dziurkowanem, pod którym wytwarza się próżnię zapomocą pompy; płyn przechodzi przez dziurkowane dno pod wpływem różnicy ciśnienia zewnątrz kadzi i dostaje się do zbiornika. Aparaty te, w których wyłączone jest wszelkie działanie mechaniczne, odznaczają się prostotą funkcjonowania; odciągają one jednak płyn mniej dokładnie, pozostawiając od 15 do 20% wilgoci.

Filtrprasy. Filtrprasy składają się z szeregu ram, pomiędzy któremi rozpięte są płótna; ramy te są puste z jednej strony i rowkowane z drugiej, albo też składają się naprzemian z ram bez dna i ram z powierzchniami żłobkowanemi. Wszystkie ramy z płótnami są mocno ściśnięte, płyn do odfiltrowania jest tłoczony zapomocą pompy lub powietrza ścieśnionego do pustych części ram; płyn oddziela się od części stałych przechodząc przez płótno i dostaje się na powierzchnię żłobkowaną, skąd ścieka przez odpowiednią kanalizację. Odsączanie

może być uzupełnione przez wprowadzenie prądu powietrza do filtrprasy.

Kiedy odsączenie jest skończone, wtedy rozluźnia się ramy i odfiltrowana materja wpada do leja, skąd zostaje odpowiednio skierowana do naczyń lub wózków. Aparaty te są bardziej złożone aniżeli filtry próżniowe, ale zato odsączenie jest bardziej dokładne. Ostateczne usuwanie wody odbywa się w suszarni.

Suszarnie. Materjały wybuchowe suszy się przy różnych temperaturach, lecz zwykle poniżej 100°. W ten sposób powoduje się parowanie wody, które jest tem energiczniejsze im wyższą jest temperatura i szybsze odświeżanie powietrza. Dla produktów specjalnie wrażliwych na temperaturę ogrzewanie suszarki odbywa się zapomocą gorącej wody. Dla innych produktów, mniej wrażliwych, stosować można parę.

Suszarnie parowe dzielą się na suszarnie o ciągu naturalnym i o ciągu sztucznym, wywołanym zapomocą wentylatora.

Suszarnie o ciągu naturalnym. W suszarniach najprostszych o ciągu naturalnym ogrzewanie odbywa się przez rury parowe ze skrzydłami, umieszczone w dolnej części suszarni.

W sali takiej są umieszczone półki, na których opierają się ramy z materjałem do suszenia. Jeżeli materjał wybuchowy znajduje się w formie bardzo drobnych kryształów, ramy muszą posiadać dno szczelne, składające się z blachy albo z podwójnych deseczek, sklejonych specjalnym klejem pod prostym kątem względem kierunku biegu włókien.

Suszenie na ramach takich odbywa się na powierzchni bez zmiany powietrza wewnątrz samej masy.

Proszek powinien być rozmieszczony cienką warstwą; grubość tej warstwy należy określić dla każdego typu suszarni i rodzaju materjału suszonego w ten sposób, aby otrzymać największą wydajność suszarni. Jeżeli materjał do suszenia nie jest pyłący, można używać ramy z dnem dziurkowanym lub siatkowym, co pozwala na cyrkulację powietrza wewnątrz masy, przez co suszenie zostaje znacznie przyśpieszone.

Budynek suszarni powinien być zrobiony z materjału źle przewodzącego ciepło jak np. z cegły rurkowanej lub cegły korkowej ognioodpornej, musi posiadać sufit i odpływ powietrza w górze, a dopływ w dole.

Ustawianie radjatorów wewnątrz suszarni przedstawia wiele stron niedogodnych; poruszanie ram i sam proces suszenia powodują pewne ulatnianie się materjału i osuszanie się pyłu na przewodach ogrzewających. Okoliczność ta jest specjalnie niebezpieczna przy kwasie pikrynowym, który przy wilgoci i w obecności żelaza dać może nietylko pikrynjan lecz i czarny produkt— kwas pikraminowy, który zapala się łatwo od podniesionej temperatury lub od zwyczajnego potarcia. Aby uniknąć tworzenia się tych związków niebezpiecznych, należy pokryć dokładnie przewody ogrzewalne warstwą farby wytrzymującej temperaturę i nie działającej na materjał wybuchowy.

W suszarniach o ciągu naturalnym z urządzeniami bardziej nowoczesnemi baterję ogrzewającą umieszcza się nazewnątrz suszarni obok niej. Świeże powietrze dostaje się dolną częścią do kaloryferu, gdzie się nagrzewa, poczem przechodzi do suszarni górą, tam częściowo się oziębia i nasyca parą.

Większość tego powietrza powraca do kaloryferu przez otwór umieszczony w dole suszarni; część powietrza równa ilości wprowadzonej zostaje wypuszczona nazewnątrz kominem, wychodzącym z dołu suszarni. Ta część powietrza usuwa wilgoć; reszta powietrza, o wiele znaczniejsza i której ciepło pozostałe jest odzyskane, służy do utrzymania temperatury w całym budynku, ochładzając się stopniowo. Takie działanie złożone jest znacznie ekonomiczniejsze aniżeli w suszarniach, gdzie powietrze jest odświeżane zupełnie i ciągle.

Dla uniknięcia porywania pyłu i osadzania na kaloryferach, przewody powietrzne powinny mieć przekrój dostateczny, ażeby prąd powietrza nie miał szybkości nad 1 lub 2 metry na sekundę.

Suszarnie z wentylacją mechaniczną. Suszarnie z wentylacją posiadają urządzenia rozmaite; należy tu zaliczyć suszarnię tunelową, którą można użyć do suszenia materjałów nie nadgryzających zwykłych metali i niewrażliwych na tarcie i na uderzenie. Materjał zostaje rozłożony na ramach, umieszczonych na wózkach, które przesuwa się powoli w tunelach suszarni naprzeciw prądu ogrzanego powietrza.

Używa się również suszarek specjalnych z wentylacją sztuczną dla prochu czarnego. Proch zostaje rzucony na stół pochylony, którego płaszczyzna górna składa się z siatki mosiężnej pokrytej płótnem, ścianki boczne stołu składają się z podwójnych deszczułek dobrze uszczelnionych. Wszystkie połączenia górnej płaszczyzny są uszczelnione liśćmi; w ten sposób powietrze wdmuchiwane dołem jest zmuszone przechodzić przez płótno pomimo dość znacznego oporu. Po wysuszeniu proch jest zgarniany gracą do odpowiednich woreczków.

Powietrze ściągnięte wentylatorem przechodzi przez kaloryfer, a potem do kanału rozprowadzającego do oddzielnych stołów suszących. W kanalizacji tej są umieszczone klapy, które wstrzymują powrót powietrza do kaloryferu aby uniknąć jego zapylenia prochem. Ogólnie przyjmuje się, że dla wysuszenia 7—8 kg prochu potrzeba przez stół suszarkowy na sekundę 80 litrów powietrza na metr kwadratowy stołu o temperaturze 50—60°; powietrze powinno posiadać ciśnienie7 —8 centymetrów wody.

Suszenie materjałów zawierających bawełnę strzelniczą. W suszarniach dla materjałów, zawierających bawełnę strzelniczą, w żadnym miejscu szuszarki temperatura nie powinna przekraczać 65°, oprócz tego przy suszeniu materjałów twardych jak np. prochu, składającego się z nitrocelulozy żżelatynowanej, nie należy poddawać go zbyt szybkiemu prądowi powietrza, gdyż to osusza przedewszystkiem powietrze; z tego względu lepiej jest suszyć proch taki w suszarniach z ciągiem naturalnym i z radjatorami ogrzewanemi gorącą wodą, umieszczonemi wewnątrz suszarni.

Krążenie i nagrzewanie tej wody odbywa się przez wprowadzenie pary; regulatory automatyczne doprowadzają parę stosownie do wymaganej temperatury wody; termometry alarmujące, umieszczone w różnych miejscach suszarni, wprowadzają w ruch dzwonki, ostrzegające, że temperatura graniczna została przekroczona. Termometry zapisujące pozwalają kontrolować cały przebieg suszenia.

Suszenie materjałów wybuchowych w stanie płynnym. Materjały posiadające punkt topliwości poniżej lub równy 100° można suszyć w stanie płynnym, przepuszczając przez masę roztopioną suche i nagrzane po-

wietrze. Metoda ta pozwala suszyc szybko znaczne ilości materjałów wybuchowych, rozporządzając małą aparaturą; można stosować ją przy suszeniu trójnitrotoluolu. Jednak, przy powyższej operacji należy zwrócić specjalnie uwagę na możliwość zapalenia się, stwierdzono bowiem, że nawet przy materjale tak pewnym jak trójnitrotoluol, zapalenie się łatwo powoduje wybuch, dzięki silnemu nagrzewaniu się dolnej warstwy trotylu. Najlepszą obroną przeciwko takiej ewentualności jest ustawienie pod kadzią suszącą naczynia z wodą, do którego w razie pożaru można spuścić palący się materjał; urządzenie do otwierania kranu spustowego powinno być tak zrobione, by można go otwierać bez zbliżania się do aparatu.

Obróbka materjałów wybuchowych po suszeniu. Fabrykacja osiąga maksymum niebezpieczeństwa z chwilą wysuszenia materjału; w stanie suchym posiada on pełną wrażliwość na uderzenie i całą swą siłę wybuchową. Z tego względu do fabrykacji niebezpiecznej należy wyrób prochu czarnego, gdzie wszystkie operacje odbywają się w stanie suchym. Materjałem najbardziej odpowiednim na aparaturę do obróbki materjałów wybuchowych w stanie suchym jest drzewo, gdyż od uderzenia nie daje iskier; słabą jego stroną jest łatwa palność.

Używa się też do tego celu metali, z których najbardziej odpowiednim jest miedź i jej stopy z cynkiem, ołowiem i glinem. Należy bezwzględnie unikać urządzeń, gdzie jest możliwość uderzenia lub tarcia żelaza o żelazo.

Przesiewanie. Rozmaite operacje fabrykacji kończą się zwykle przesiewaniem w celu usunięcia cząsteczek nieodpowiednich wymiarów i ciał obcych, lub w celu

doprowadzenia całej masy do stanu jednolitego i utworzenia partji fabrykacyjnej.

Jeżeli materjał wybuchowy jest w stanie sproszkowanym, przesiewa się go ręcznie lub mechanicznie. Sita mechaniczne bywają cylindryczne o ruchu obrotowym lub płaskie o ruchu wahadłowym; sita bywają z tkanin metalowych lub ze skóry i blachy dziurkowanej. Często proch poddaje się podwójnemu sortowaniu: z jednej strony usuwa się ziarna za duże, z drugiej strony usuwa się pył.

Materjały, które nie mogą być w stanie sproszkowanym, lecz muszą posiadać ziarna o określonych wymiarach jak np. proch B do karabinów wojskowych, sortowane być powinny zapomocą sita; lecz można operację tą przeprowadzić z kółkami z wgłębieniami podobnie jak przy sortowaniu nasion.

Przy materjałach o dużych ziarnach sortowanie to musi odbywać się ręcznie.

Mieszanie. Operacja mieszania posiada tem więcej znaczenia im bardziej fabrykacja jest dokładna. Materjał wybuchowy może być tylko wtedy stosowany, kiedy wytrzymał wszystkie próby swego składu, własności wybuchowych i ewentualnie stałości. Próby takie przeprowadza się z partjami wagi wielu tysięcy kilogramów przy użyciu na próbę kilku kilogramów; dlatego praca taka o tyle ma sens, o ile cała partja posiada dostateczną jednolitość. Partje tworzą się z szeregu jednostek fabrykacji czyli jednostek wyprodukowanych w warunkach identycznych. Metody mieszania są bardzo rozmaite; jednak wobec tego, że operacja powinna być przeprowadzona jednocześnie z dużą ilością materjału, dokonywa się jej w aparacie bardzo prostym i zbudowanym w ten sposób, aby wykluczyć wszelką możliwość eksplozji.

Jeżeli materjał posiada punkt topliwości poniżej 100°, partję tworzy się topiąc jednostki fabrykacji w wielkiej kadzi, mieszając powietrzem ścieśnionem. Zwykle mieszanie odbywa się jednocześnie z suszeniem.

Najczęściej oddzielne jednostki fabrykacyjne, które utworzyć mają partję, rozmieszcza się w górnej pierwszej serji zbiorników.

Drugą serję zbiorników napełnia się przez dodanie do każdego zbiornika jednakowej ilości z każdego zbiornika pierwszej serji. O ile materjał jest w proszku najlepiej jest sypać jednocześnie ze wszystkich zbiorników pierwszej serji przez sito dla dokładnego wymieszania. Przy prochu bezdymnym części te rzuca się na sukno, które zostaje wstrząsane dla dokładnego zmieszania.

Jako urządzenie mechaniczne do mieszania stosuje się bębny lub sita. Dla prochu *B* w taśmach stosuje się urządzenia podobne jak dla biletów kolejowych, które jednocześnie wyrzucają wstążki i układają je na taśmie bez końca.

W zasadzie operacje przesiewania i mieszania powinny zakończyć cykl fabrykacji; jednak czasami przeprowadza się je przed suszeniem, jeżeli czynności te przy materjale wysuszonym są nieprzyjemne, jak np. przy kwasie pikrynowym, który wtedy daje pył bardzo szkodliwy, wywołujący zaburzenia w organiźmie ludzkim.

Opakowanie. Po ukończeniu wszystkich operacyj materjał wybuchowy zostaje ostatecznie opakowany i ułożony w magazynie dla wysłania.

Zwykle opakowanie to jest podwójne. Sposób najbardziej używany i najtańszy polega na użyciu worka płóciennego lub papierowego, który umieszcza się w beczce.

Dla niektórych materjałów, wchłaniających wilgoć (materjały zawierające saletrę amonową) lub zawierających częściowo produkty lotne, których ulotnienie się spowodowałoby zmianę własności (proch *B*), najlepiej jest przechowywać je w szczelnym zamknięciu. Używa się wtedy skrzyń drewnianych, pokrytych blachą metalową (cynk lub miedź) lub pudeł metalowych wstawionych do skrzyń drewnianych. Uszczelnienie zamknięcia otrzymuje się przez krążki skórzane lub kauczukowe, lub jeżeli otwór jest mały, zamyka się go czopem, pokrytym kauczukiem.

ROZDZIAŁ VI.

Wyrób materjałów wybuchowych przez zmieszanie składników.

Rozcieranie. Część mechaniczna fabrykacji jest mniej lub więcej złożona zależnie od tego, czy jest to materjał wybuchowy kruszący, czy materjał wybuchowy miotający. W pierwszym wypadku należy zmieszać składniki mniej więcej dokładnie i rozdrobnić masę aby umożliwić naładowanie pocisku przez wtłoczenie.

W wypadku drugim zmieszana masa musi być nie rozdrobniona na proszek, lecz powinna otrzymać formę ziarn o zupełnie określonych własnościach, jako to: gęstości, wilgoci i wielkości ziarn. Jeżeli chodzi o proch drobnoziarnisty, wielkość ziarn jego określa się przez dwa pomiary: ilość ziarn w gramie i gęstość ciężarową t. j. wagę pewnej objętości prochu luźno leżącego. Do tych własności dodaje się następnie wyniki prób balistycznych przez określenie szybkości początkowej. Fabrykacja powinna być prowadzona w ten sposób aby wszystkie te własności zbliżyły się w oddzielnych partjach.

W fabrykacji kompletnej odróżnić można następujące fazy: *rozcieranie* i *mieszanie składników, skupienie* masy przez prasowanie (aglomeracja), *ziarnowanie* masy

prasowanej, *przesiewanie* ziarn, *polerowanie*, mające na celu stwardnienie powierzchni, *suszenie*, po którym następuje jeszcze *przesiewanie* przy ostatecznym wykończaniu prochu, przy mieszaniu oddzielnych partyj. Wszystkie te operacje wykonywa się zapomocą aparatów bardzo różnorodnych, co pozwala na otrzymywanie całej gamy produktów.

Rozcieranie i mieszanie składników odbywa się w bębnach cylindrycznych, do których razem ze składnikami wkłada się kule, które przy obrocie bębna rozdrabniają masę. Zależnie od wrażliwości materjału na uderzenie, bębny te są z żelaza lub z drzewa, pokrytego wewnątrz skórą; kule zaś bywają z bronzu lub drzewa twardego; bębny żelazne posiadają wewnątrz żebra, które podnoszą kule, powodując następnie ich spadek.

Skupienie (aglomeracja) odbywa się w prasach hydraulicznych lub zapomocą biegaczy. Przy prasowaniu proch umieszcza się na płytkach ebonitowych, miedzianych lub aluminjowych; podkłada się też czasami płótno bawełniane, aby nie dopuścić do przyklejania się; grubość placka prasowanego reguluje się przez wsypanie do drewnianej ramy określonej wysokości, którą strychuje się deszczułką po napełnieniu. Usuwa się następnie ramę, poczem szereg płytek, utrzymujących proch pomiędzy podstawą i czopem prasy, zostaje ściśnięty. W czynności tej jest w rozporządzeniu kilku czynników, pozwalających dowolnie regulować stopień skupienia; są to: ciśnienie, szybkość opuszczania czopa i długość działania ciśnienia.

Przy użyciu biegaczy masa zostaje rozdrobniona i skupiona przez tarcie cylindrów żeliwnych, obracających się ponad żeliwnemi talerzami; każden cylinder

waży 5 do 6 tonn i obraca się z szybkością 10 — 12 obrotów na minutę; szerokość cylindra jest około 50 centymetrów; z tego powodu szybkość wewnętrzna jest znacznie mniejsza od szybkości zewnętrznej, co powoduje przesuwanie się części sąsiednich, wywołując silne skupienie materji. Praca cylindrów wywołuje duże wydzielanie się ciepła, to też jeżeli proch był załadowany w stanie wilgotnym, przez mieszanie zostaje wysuszony, a wobec tego, że niektóre składniki są rozpuszczalne, wysuszenie to powoduje lepsze skupienie materji. Proch podczas ruchu biegaczy przylepia się często do powierzchni cylindrów; dla oczyszczania ich ustawione są noże, które zrzucają przyklejone części na talerz; dwa pługi ustawione jeden nazewnątrz, drugi wewnątrz sprowadzają masę pod cylinder.

Ziarnowanie. Proch wychodzi z pod prasy w formie placków, a z pod biegaczy w formie kawałków placków zmieszanych z pyłem. Zbitą masę należy teraz rozdrobnić na ziarnka.

Aparatem najdogodniejszym i najpewniejszym do tej operacji jest bęben; ma on formę cylindryczną o 1,15 metra średnicy i 0.6 m długości, obydwa dna jego są z drzewa, a ściany cylindryczne z podwójnej siatki metalowej. W wewnętrznym cylindrze, zbudowanym z mocnej siatki metalowej z dużemi okami, obracają się kule, które rozcierają materjał; siatka cylindra zewnętrznego z drobnemi otworami służy do przesiewania materjału po osiągnięciu dostatecznego stopnia rozdrobnienia. Bęben jest umieszczony na osi, która przechodzi przez jedno dno i niedochodząc do drugiego dna jest przytwierdzona do wewnętrznej siatki cylindrycznej. Drugie dno posiada otwór, przez który wprowadza się kawałki masy do ziarnowania. Aparat taki obraca się z szybkością 30 obrotów na minutę; praca odbywa się sposobem ciągłym lub perjodycznym; materjał rozdrobniony przez kule drewniane (5 — 6 kg) wypada przez siatkę zewnętrzną i dostaje się na sito, które oddziela pył.

Używa się również do ziarnowania materjałów twardych rozdrabniaczy cylindrowych: są to cylindry drewniane, z których jeden jest poruszany mechanicznie, drugi obraca się wtedy tylko, gdy wstawia się pomiędzy walce materjał do rozdrabniania. Osie cylindrów utwierdzone są w ramach z gumowemi podkładkami, które pozwalają na rozsuwanie się walców gdy materjał bardzo twardy przechodzi pomiędzy walcami. Podkładki te chronią od pęknięcia walców.

Do materjałów bardzo twardych i nie wrażliwych na uderzenie używa się dwóch par walców bronzowych, wszystkie są obracane mechanicznie. Walce takie mogą wytrzymać silne ciśnienie. Osie ich, opierają się na sprężynach, natężenie których można regulować zależnie od wymaganej wielkości ziarna.

Wszystkie te operacje zakańcza się przez polerowanie ziarn. Powoduje to twardnienie powierzchni, dzięki czemu stają się one mniej kruche. Polerowanie to pozwala w pewnym stopniu na regulowanie gęstości ziarn, a przez to i szybkości spalania się.

Polerowanie odbywa się przez mieszanie ziarn w bębnie, operacja taka trwa kilka godzin.

Bęben taki jest przedzielony przegrodą na dwie części, przez środek przechodzi oś, na której bęben obraca się; w dnach są otwory zamykane klapami. Oprócz tego każda przegroda posiada w cylindrycznej ściance otwór zamykany ramą przymocowaną do ścianki cylindra. Otwory boczne w dnach służą do załadowania materjału, a otwory w ściankach cylindrycznych do wyładowania.

Do każdej przegrody bębna o wymiarach 1,6 metra średnicy i 1,2 m długości można naładować 250 do 300 kg prochu; aparat może robić od 7 do 14 obrotów na minutę.

Polerowanie, powodując wydzielanie się ciepła, zdolne jest doprowadzić materjał do 60 lub 70°. Jeżeli otwory w bocznych dnach są otwarte, następuje suszenie podczas polerowania.

Ostateczne suszenie uskutecznia się w suszarni, opisanej już w rozdziale III.

Następnie przesiewa się ostatni raz dla usunięcia ziaren zbyt wielkich (wyrównanie) i miału (odpylenie).

Nakoniec, tworzy się partję jednolitą przez zmieszanie kilku jednostek fabrykacji. Dla prochu drobnoziarnistego jednostkę tę tworzy ładunek jednej przegrody bębna polerującego. Mieszanie odbywa się podczas przesiewania przez rzucenie na sito porcyj różnych jednostek w stosunku wagowym, w jakim jednostki powinny być zmieszane dla otrzymania danej mieszaniny.

Wyrób prochu czarnego. Opiszemy tu ogólne metody fabrykacji prochu czarnego, który do niedawna jeszcze był jedynym prochem i materjałem kruszącym. Udoskonalenia, wprowadzone przy tej tak niebezpiecznej fabrykacji, zmniejszyły w znacznej mierze to niebezpieczeństwo i pozwoliły stosować proch w technice i w wojsku w różnych jego formach, przez rozmaite sposoby wytwarzania jednak bez znacznych zmian jego składu. Wynalezienie nowych prochów i materjałów kruszących usunęło prawie zupełnie proch czarny z techniki wojennej, jednak dzięki bardzo niskiej cenie produkcji użycie jego zachowało się w kopalniach, w ogniach sztucznych i w myśliwstwie.

Wyrób jego ze względów niebezpieczeństwa, jakie przedstawia, powinien być prowadzony podług prawideł najdokładniej opracowanych i przez doświadczony personel. Nowe wynalazki i udoskonalenia mogą być tylko wtedy wprowadzone, jeżeli przedtem zostały dostatecznie przestudjowane i oparte na doświadczeniach poprzednich.

Opiszemy tu, jako przykład, wyrób prochu stosowany w czasie wprowadzania w użycie prochu *B*. Me-

toda ta jest do dziś dnia stosowana przy wyrobie prochu, używanego do ładowania niektórych pocisków armatnich.

Skład prochu czarnego. Zawiera on 75 części wagowych saletry potasowej, 10 siarki i 15 węgla.

Węgiel otrzymuje się przez zwęglanie drzewa przy 30% wydajności. Wyrób prochu zaczyna się przez mieszanie w stalowych bębnach z bronzowemi kulami całej ilości saletry z częścią węgla i oddzielnie całej ilości siarki z resztą węgla.

Ładunek dwoisty (binaire) saletry składa się naprzykład ze 112,45 kg saletry i 7,5 kg węgla, a ładunek dwoisty siarki z 60 kg siarki i 60 kg węgla.

Mieszanina dwoista siarki jest bardzo palna lecz nie wybuchająca; dwoista mieszanina saletry nie jest palna jeżeli zawiera 15 razy więcej saletry aniżeli węgla.

Wyrób tych dwóch mieszanin dwoistych powinien dokonywać się w oddzielnych pracowniach.

Mieszanie i przesiewanie. Bębny posiadają wewnątrz urządzenie, które zwiększają pracę kul, są to zwykłe wyżłobienia. Jeden bęben zawiera zwykle około 150 kg kul. Saletra zostaje rozdrobniona na sicie metalowem z otworami 2,5 mm szerokości, siarka zaś zostaje rozkruszona.

Materjały te są wrzucone do bębna przez otwory w ściankach cylindrycznych, które są zamknięte podczas operacji, trwającej pełne cztery godziny. Zamienia się następnie zamknięcie otworu przez siatkę i wyrzuca zawartość bębna do leja, kule zaś zostają zatrzymane przez siatkę.

Lej skierowuje materjał do żelaznej skrzyni. Wobec tego, że podczas opróżniania bębna powstaje dużo pyłu,

umieszcza się ją w drewnianej skrzyni z drzwiami zamykanemi hermetycznie.

Mieszanie części dwoistych nie przedstawia żadnego niebezpieczeństwa, dlatego jeden budynek zawierać może szereg bębnów mieszadłowych.

Mieszaniny dwoiste zostają razem przesiane na sitach i otworach wielkości 0,65 mm. 10 kg dwoistej mieszaniny siarki z 10 kg mieszaniny dwoistej saletry i 1,5 litra wody tworzą jeden ładunek do przerobienia na młynie z biegaczami.

Rozcieranie mieszaniny troistej na młynie jest operacją nadzwyczaj niebezpieczną. Dlatego operacja ta wymaga specjalnej konstrukcji młyna i wypróbowanego sposobu zagniatania, aby o ile to się da, usunąć możliwość wybuchu, a ewentualnie zmniejszyć jego następstwa.

Zawieszenie kół młynowych musi być tak urządzone, że jeżeli nie opierają się na materjale, nie powinny wtedy dochodzić do dna talerza. Urządzenie takie zmniejszyło w dużej mierze ilość wypadków. Wszystkie części nakręcane powinny posiadać przymocowania skórzane, żeby w razie odkręcenia się nie mogły wpaść na talerz. Końce osi powinny posiadać miseczki, poruszające się razem z osią w celu zbierania spływającego smaru.

Pługi, które sprowadzają materjał pod koła, powinny być tak umocowane, aby w razie oporu anormalnego mogły się uchylić.

Budynek, zawierający jeden aparat, składa się z trzech murów mocnych, z lekkiego pokrycia i lekkiej czwartej ścianki, zbudowanej z drzewa i azbestu. W razie

wybuchu siła uderzenia zostaje skierowana w jedną stronę. Podłoga zwykle jest zrobiona z asfaltu.

Ustawia się dwa warsztaty z młynami obok siebie, które oddziela się podwójnym murem. Ponad młynami umieszcza się naczynia wywrotowe z wodą, w ten sposób urządzone, że przez działanie ręczne na mechanizm, zostaje zatopiony talerz młyna. Otwory we wspólnej

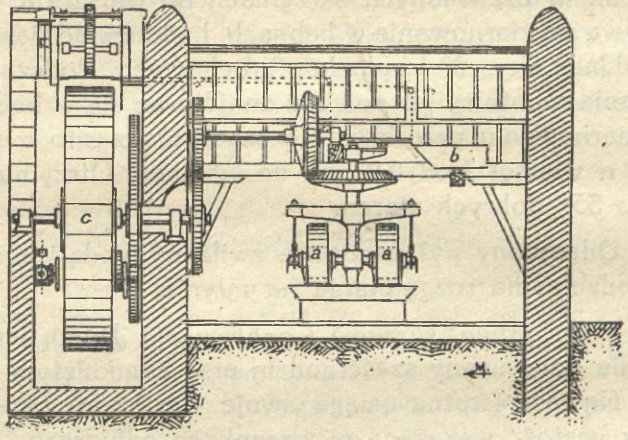


Fig. 12. — Biegacz.

a Koła biegacza. — *b* Zbiorniki bezpieczeństwa na wodę. — *c* Koło hydrauliczne obracające.

ścianie pomiędzy dwoma warsztatami dla przeprowadzenia osi transmisji powinny być obite skórą, aby nie dopuścić wrazie pożaru do przedostania się ognia z jednego pomieszczenia do drugiego.

Materjał zostaje rozdzielony jednolicie na talerzu; puszczenie w ruch mechanizmu powinno odbywać się na odległość z miejsca, znajdującego się poza grubym mu-

rem. Wobec tego, że rozgniatanie odbywa się z wydzielaniem ciepła, materjał schnie; dlatego przy długich rozcieraniach, naprzykład jak przy prochu broni ręcznej, gdzie operacja ta trwa $3\frac{1}{2}$ do 4 godzin, należy dodawać wodę. Podczas dolewania wody młyn powinien być zatrzymany przed wejściem robotnika do budynku.

Po skończeniu tej operacji otrzymane placki przenosi się w drewnianych skrzyniach do warsztatu, gdzie odbywa się ziarnowanie w bębnach. Ładunek do ziarnowania składa się z 20 kg placków prochowych. Podczas ziarnowania robotnicy nie powinni znajdowac się w budynku. Po ziarnowaniu przesiewa się proch przez sito z otworami o wielkości od 0,9 mm do 1,8 mm. Otrzymuje się około 35% dobrych ziaren.

Odrzucony pył pozostaje zwilżony wodą i poddany półgodzinnemu rozgniataniu na młynie.

Polerowanie, suszenie i opakowanie. Proch jest następnie polerowany sześć godzin przy zamkniętym otworze. Gęstość istotna osiąga swoje minimum, określone przez gęstość wskazaną w warunkach odbiorczych; lecz gęstość wagowa (od której zależy zwykle ilość prochu zawarta w określonej objętości, naprzykład w objętości łuski naboju) jest za wysoka. Zmniejsza się ją bez zmiany gęstości istotnej przez przedłużenie polerowania od 3 do 6 godzin przy dużej szybkości i otwartym otworze, co powoduje suszenie prochu. Jeżeli proch taki jest zaraz opakowany, zawiera on 1% wilgoci, a więc wtedy suszenie jest zupełnie zbędne. Jeżeli pozostaje on na składzie bez opakowania jakiś czas, należy go suszyć przed ekspedycją. Operacja zakańcza się odpyleniem i zmieszaniem metodycznem oddzielnych partyj

Wyrób sznejderytu. Saletra amonowa zmieszana z materjałami palnemi daje materjały kruszące o dużej sile, których temperatura wybuchu jest stosunkowo niska.

Favier opatentował materjał kruszący z saletrą amonową i dwunitronaftaliną, których temperatura rozkładu, zgodnie z formułą, waha się od 1500° do 1900°. Własność ta pozwala stosować je w kopalniach z gazami. Patenty te już od kilkunastu lat stały się własnością publiczną. Podczas wojny turecko-bałkańskiej Zakłady Creusot oferowały Bułgarji jeden z silniejszych tego rodzaju materjałów do ładowania pocisków.

Sznejderyt posiada skład: saletry amonowej 87,4%, dwunitronaftaliny 12,6%.

Wyrabia się go przez zagniatanie w młynie.

Otrzymany w ten sposób placek zostaje skruszony pomiędzy drewnianemi walcami i dostaje się na podwójne sito z otworami 2 mm szerokości i stąd bezpośrednio do opakowania w cynkowych skrzyniach z zewnętrznem obiciem drewnianem. Saletra amonowa mało rozgryza blachę cynkową. Otwór cynkowej skrzyni zamyka się drewnianym czopem i z kauczukowem uszczelnieniem.

Pracownia zagniatania sznejderytu powinna być ogrzewana, aby nie dopuścić do zwilgotnienia saletry. Należy unikać zetknięcia się z ogrzewającemi aparatami materjałów palnych jak szmaty, drzewo i t. d., gdyż w tych warunkach są one zwykle przesiąknięte saletrą, a jako takie bardzo łatwo ulegają samozapaleniu przy małem nawet podniesieniu temperatury.

Rozdrabniacze saletry wydzielają zwykle dużo pyłu, dlatego powinny być umieszczone w skrzyniach i połączone z wentylatorem, odprowadzającym pył do kadzi z wodą, gdzie następuje rozpuszczenie się saletry.

Sznejderyt posłużył jako typ dla wielu nowych podobnych materjałów, które różnią się tylko ilością i jakością dodanego materjału do saletry amonowej. W ten

sposób zamieniono dwunitronaftalinę przez trójnitrotoluol lub przez trójnitroksylol.

Oblepianie. Jeżeli zagniatać materjał w formie drobnych kryształów z masą plastyczną, topiącą się przy niskiej temperaturze, to otrzymuje się przy dostatecznem zmieszaniu i zwalcowaniu ciało jednolite, składające się z kryształów pierwotnych, pokrytych warstewką ciała plastycznego. Sposób ten może służyć do dwóch celów. Najpierw do zmieszania ciała palnego z ciałem spalającym. Następnie pozwala on pokryć materjał wybuchowy materjałem plastycznym w małej ilości, co ułatwia ładowanie przez ciśnienie do pocisków bez znacznego zmniejszenia ich siły wybuchowej.

Materjały wybuchowe chloranowe. Metoda oblepiania pozwoliła, po stu latach prób bezowocnych, na wyrób materjałów wybuchowych chloranowych, których użycie dziś nie przedstawia dużego niebezpieczeństwa. Szeddyty, bardzo używane przy robotach kopalnianych, należą do tego rodzaju materjałów.

Zawsze było bardzo pociągające użycie chloranu, tego potężnego środka utleniającego, do wyrobu materjałów wybuchowych; lecz chloran, już sam przez się wybuchający, w połączeniu z materjałem palnym w stanie suchym daje pył, bardzo łatwo zapalający się i wybuchający od uderzenia. Obecność nawet śladów kwasów mineralnych pobudza rozkład; również obecność 0,15% bromianu potasowego w chloranie bardzo zwiększa możność samozapalenia się. Od roku 1792 Berthollet, próbując zastąpić w prochu saletrę potasową przez chloran, spowodował dwie groźne eksplozje.

W 1870 roku podczas oblężenia Paryża podobne próby zakończyły się również eksplozjami; dopiero po

zastosowaniu składnika plastycznego, usuwającego pył i osłabiającego znacznie czułość chloranu, udało się otrzymać mieszaniny chloranowe względnie bezpieczne. Dotychczas wyrób tych materjałów jest o tyle niebezpieczny, że nie może być dokonywany w aparatach mechanicznych, co stwierdził wielki wybuch podczas wojny, który pochłonął wiele ofiar, pomiędzy innymi p. Dautriche, znanego inżyniera, którego prace nad działaniem materjałów wybuchowych stały się klasycznemi.

Fabrykacja tych materjałów odbywa się w oddziałach specjalnych poza innemi fabrykacjami; robotnicy pracujący tam noszą ubrania niepalne, po robocie powinni przebierać się i kąpać przed włożeniem ubrania.

Chloran suszy się uprzednio w suszarkach metalowych, a potem proszkuje się. Różne materjały, zawierające chloran potasu czy sodu, lub nadchloran amonu sam lub zmieszany z saletrą sodową, zawierają zawsze około 10% materjału plastycznego jako to: parafiny czystej lub zmieszanej z wazeliną. Mieszanie odbywa się w misce żelaznej lub blaszanej emaljowanej o podwójnym dnie, dookoła którego krąży para. Topi się najpierw ciało plastyczne a później zagniata chloran ręcznie łopatką. Po zmieszaniu rozkłada się masę na gładkim stole i wałkuje podczas gdy masa ostyga. Następuje potem przesiewanie i pakowanie.

Parafinowanie. Metodę oblepiania stosuje się również, jak to wyżej było nadmienione, aby nadać plastyczność masie, a przez to ułatwić ładowanie do pocisków. W ten sposób można dodać 10 do 12% parafiny do kwasu pikrynowego bez znacznego osłabienia jego siły wybuchowej. Używa się do tego aparatury podobnej jak przy chloranach.

Amonale. Glin, wydzielając podczas spalania duże ilości ciepła, daje z saletrą amonową silne materjały wybuchowe, którym nadano nazwę amonali. Pierwszy

typ tego rodzaju materjału był zaproponowany przez austrjaka Józefa Fuhrera. Podczas wojny materjały te były stosowane w Anglji i Rosji do ładowania pocisków. Niektóre z tych materjałów były próbowane również we Francji.

Jeden z ważniejszych amonali był przygotowany przez pana Landrieu. O ile zwykłe materjały te są zagniatane na młynach i ładowane do pocisków pod ciśnieniem, amonal Landrieu jest otrzymywany przez zwyczajne zmieszanie na gorąco części stałych i plastycznych. Przygotowany w ten sposób amonal może być odrazu ładowany do pocisków. Składa się on z saletry amonowej, z sulfocjanku amonowego i z glinu w blaszkach.

Obydwie sole amonowe, zmieszane w różnych częściach, tworzą eutektyk o punkcie topliwości 70°, t. j. o wiele niższym od punktów topliwości obydwóch składników. Temperaturę tę łatwo otrzymać można przez nagrzanie parą.

Po stopieniu obydwóch składników dodaje się glinu w blaszkach i zagniata, poczem bezpośrednio ładuje się do pocisków. Podczas twardnienia masy, blaszki glinu przesuwają się tak mało w całej masie, że stop ten zachowuje dostatecznie swoją jednolitość.

ROZDZIAŁ VII.

Fabrykacje materjałów wybuchowych metodami chemicznemi. Nitrowanie ciał grupy tłuszczowej.

Bawełna strzelnicza.

Historja. Pierwsze nitrowanie bawełny zostało dokonane przez Pelouz'a w 1837 roku; ale dopiero w 1845 r. Schoenbein odkrył jej własności wybuchowe. Próbował on nitrocelulozę zastosować technicznie, lecz liczne wypadki zmusiły do zaniechania tej produkcji. Austrjak von Lenk udoskonalił fabrykację tę i po dziesięciu latach prób wprowadził bawełnę strzelniczą jako materjał wybuchowy w armji; lecz w 1862 r. nastąpił wielki wybuch magazynu, który ponownie zdyskredytował nowy ten materjał wybuchowy.

Chwała wynalezienia oczyszczania nitrocelulozy, które podnosi znacznie stałość jej, należy się angielskiemu chemikowi Abel'owi; ulepszenie to pozwoliło na faktyczne zastosowanie jej jako materjału kruszącego, a następnie jako prochu miotającego, po pracach badawczych Vieille'a, które ostatecznie doprowadziły do wynalazku prochu *B.*

Nitrowanie. Operacja ta daje produkt bardzo złożony; wynika z tego, że aby otrzymać regularność produkcji, należy poddać ją prawidłom zupełnie określonym. Warunki, jakim powinna odpowiadać bawełna do nitrowania, były już podane powyżej; co się zaś tyczy kwasów powinny one posiadać następujące własności:

1° Kwas siarkowy skoncentrowany nie powinien zawierać ciał obcych, nie związanych z jego produkcją; żelaza nie więcej jak 0,05%, ani ponad 0,15% resztek stałych, pozostałych po prażeniu.

2° Oleum nie może zawierać ponad 0,10% żelaza i ponad 0,15% resztek po prażeniu.

3° Kwas azotopowy powinien być jasny, nie powinien zawierać więcej aniżeli 1% par nitrowych, jak również ponad $\frac{1}{10000}$ kwasu solnego.

4° Nakoniec, stare kwasy czyli kwasy odpadkowe, pozostałe po nitrowaniu, również nie powinny zawierać gazu nitrowego ponad 1%.

Wyrób bawełny strzelniczej (BS) jest prowadzony w ten sposób, że daje albo bawełnę zwaną BS_1 nierozpuszczalną w mieszaninie eteru z alkoholem (nazwanej eterem 56°), wydzielającą 205 do 215 cm^3 tlenku azotu na gram ciała i mającą poniżej 15% bawełny rozpuszczalnej w eterze 56°; albo bawełnę zwaną BS_2, rozpuszczalną w eterze 56°, wydzielającą 190 do 198 cm^3 tlenku azotu na jeden gram, mającą 6% bawełny nierozpuszczalnej w eterze 56° i mającą poniżej 3% bawełny rozpuszczalnej w alkoholu 95°.

Suszenie. Dla każdej metody nitrowania należy najpierw bawełnę oczyścić ręcznie na stołach z krat żelaznych, pod któremi jest silny wyciąg pyłu; następnie

bawełna przechodzi przez maszynę rozczesującą i nakoniec, przez suszarnię, aby zmniejszyć ilość wilgoci z 8% na 2%.

Bawełna po ochłodzeniu zostaje zważona i odpowiednie jej ilości wagowe przesłane w workach do pracowni; wilgoć jej przed nitracją nie powinna przekraczać 4%.

Nitrowanie. Dla znitrowania bawełny zanurza się ją w cieczy nitrującej kwaśnej. Znane są obecnie trzy metody nitrowania.

1° Metoda. Przy nitrowaniu w miskach i garnkach, aparat nitracyjny składa się z drewnianej skrzyni wyołowionej, w której płynie woda, co pozwala odpowiednio utrzymać temperaturę kąpieli nitrującej pomiędzy 15 i 30°; w skrzyni tej umieszczone jest 7 misek żeliwnych. Sześć misek służy do nitrowania, siódma, umieszczona w środku, służy za zbiornik na świeży kwas; z tej właśnie miski robotnik czerpie potrzebną ilość kwasu, aby utrzymać stały poziom w miskach nitracyjnych.

Miski nitracyjne posiadają pokrywy połączone z wentylatorem, który wyciąga gazy, wydzielające się podczas operacji.

Ciecze nitrujące mają skład następujący:

	BS_1 (nierozpuszczalna)	BS_2 (rozpuszczalna)
HNO_3	20	20
H_2SO_4	70	65
H_2O	9,5	14,5
NO_2	0,5	0,5

Każda miska zawiera 250 do 300 kg tej mieszaniny nitrującej.

Bawełnę wrzuca się widłami w ilości 800 gr mniej więcej i pozostawia średnio 10 minut, poczem zostaje wydobyta z miski i rzucona na kratę, umieszczoną ponad miską, na której widłami zostaje wyżęta do tego stopnia, aby pozostało kwasu 10—15 razy

więcej, aniżeli wynosi waga samej bawełny. Wkłada się ją następnie do garnczków kamionkowych lub aluminjowych, przykrytych. Garnczki te, których zawartość dosyć często zapala się, są umieszczone w wielkich naczyniach z wodą i pozostawione tam od 8 do 36 godzin dla dokończenia reakcji.

Bawełna po znitrowaniu i wyjęciu z garnczka dostaje się do wirówki z żelaznym koszem, który wytrzymuje dostatecznie działanie kwasu skoncentrowanego.

Wyżęta bawełna dostaje się do transportera hydraulicznego, tworzącego kanalizację o dużym spadku, przez który przepływa silny prąd wody. Bawełna w ten sposób zostaje sprowadzona do zbiorników, gdzie następuje mycie zimną wodą aż do tego stopnia, aby jej zakwaszenie spadło poniżej 1%.

2° *Metoda Selwiga i Langego.* Przy metodzie tej nitrowanie i wyżymanie odbywa się w jednym aparacie, stanowiącym wirówkę, której oś pionowa posiada na swym dolnym końcu koło obrotowe, a na górnym kosz, mający około metra w średnicy, zrobiony z blachy dziurkowanej i obracający się wewnątrz naczynia żeliwnego. (Fig. 13)

Naczynie to posiada przykrywę, której jedna połowa jest ruchoma, a druga jest połączona z kanałem wentylacyjnym. Skład cieczy nitrującej przy tej metodzie dla obu gatunków bawełny jest następujący:

	BS_1	BS_2
HNO_3	22	22
H_2SO_4	67	60
H_2O	10,5	17,5
NO_2	0,5	0,5

Zanurzenie bawełny odbywa się przy temperaturze zawartej pomiędzy 25 i 32°: ładuje się najpierw 500—600 kg kwasu, a potem 12 do 14 kg bawełny, rozmieszczając ją równomiernie w koszu; pokrywa zostaje zamknięta i aparat puszczony w ruch z szybkością 30 obrotów na minutę, co wywołuje przepływanie kwasu przez bawełnę. Operacja ta trwa 20—40 minut. Już po dziesięciu minutach osiąga się żądaną zawartość azotu; lecz rozpuszczalność bawełny w ten sposób znitrowanej w mieszaninie eteru z alkoholem i w samym alkoholu jest jeszcze duża; rozpuszczalność ta zmniejsza się znacznie dopiero w drugiej fazie nitrowania.

Otwiera się następnie krany dla wylania kwasu. Po tem opróżnieniu puszcza się wirówkę na wielką szybkość (1000 obrotów na minutę): w ten sposób bawełna zostaje doszczętnie wyżęta. Poczem wyciąga się ją i rzuca do transportera hydraulicznego, prowadzącego do kadzi płuczących.

Zdarzają się tu dosyć często zapalenia bawełny, które są nieprzyjemne ze względu na dużą ilość wydzielanego gazu. Aby

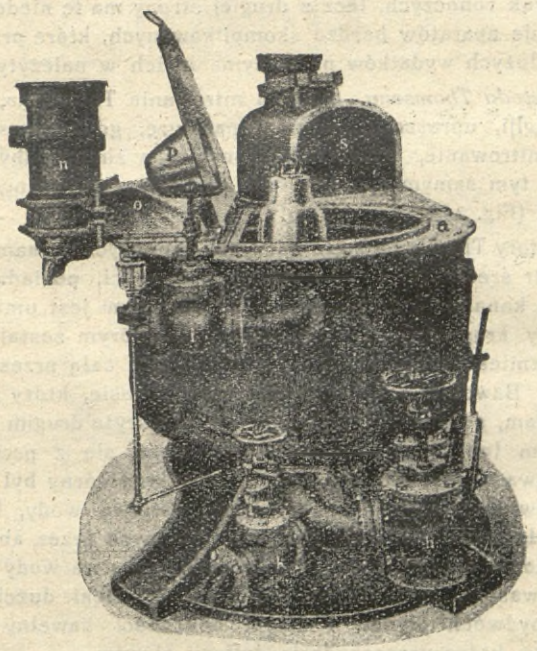


Fig. 13. — Wirówka nitracyjna *).

a Naczynie wirówki. — *i* Dopływ kwasu. — *b* Wypływ kwasu. — *o b* Wylot gazów. — *p* Przykrywa. — *s* Lej do wrzucania odfiltrowanej bawełny do kanalizacji wodnej.

*) Kast.

uniknąć wybuchu, część ruchoma przykrywy nie powinna być zamknięta szczelnie i robi się ją możliwie lekką, z aluminjum.

Aby zmiejszyć możliwość zapalenia się podczas wyżymania, wpuszcza się do aparatu po wylaniu kwasu nitrującego, kwas odpadkowy już ostudzony z wielkich zbiorników; kwas ten ochładza bawełnę przed jej wyżęciem ostatecznem.

Metoda nitrowania w wirówkach zmniejsza bardzo ilość potrzebnych rąk roboczych, lecz z drugiej strony ma tę niedogodność, że potrzebuje aparatów bardzo skomplikowanych, które przy użyciu wymagają dużych wydatków na utrzymanie ich w należytym stanie

3⁰ *Metoda Thomsona.* Metoda nitrowania Thomsona, wynaleziona w Anglji, upraszcza znacznie aparaturę, gdyż wszystkie operacje jak nitrowanie, wyżymanie i mycie na zimno odbywają się z jednym i tym samym aparacie, nie posiadającym żadnych części ruchomych. (Fig. 14).

Nitratory Thomsona są to naczynia cylindryczne, kamionkowe, mające metr średnicy i ćwierć metra wysokości, posiadające dno stożkowe z kanałem odpływowym. Na dnie tym jest umieszczony dziurkowany krąg również kamionkowy, na którym zostaje równomiernie rozmieszczona bawełna, wypełniająca całą przestrzeń cylindryczną. Bawełna zostaje zanurzona w kwasie, który przedtem był wlany tam, poczem wszystko zostaje przykryte drugim krążkiem aluminjowym lub kamionkowym, składającym się z paru części. Objętość kwasu jest tak wyliczona, żeby krąg górny był zupełnie zalany. Powierzchnię całą pokrywa się warstwą wody, która nie dopuszcza do wydzielania się gazów nitracyjnych przez absorbowanie ich podczas całego trwania nitrowania; warstwa wody nie miesza się z kwasem, znajdującym się poniżej, dzięki dużej różnicy gęstości obydwóch płynów i dzięki obecności bawełny i kręgu wierzchniego, które przeszkadzają dyffuzji płynów.

Cały aparat jest nakryty przykrywą, połączoną z wentylacją.

Metoda ta jest bardzo odpowiednia dla wyrobu BS_1. W jednym aparacie nitrować można odrazu 14 kg bawełny przy następującym składzie mieszaniny nitrującej:

$$20\ HNO_3,\ 70\ H_2SO_4,\ 9{,}5\ H_2O,\ 0{,}5\ NO_2.$$

Nitrowanie zaczyna się przy 21—23⁰, a kończy przy 30⁰ i trwa 2 godziny. Otwiera się wtedy przewody wypustowe kwasów, puszcza-

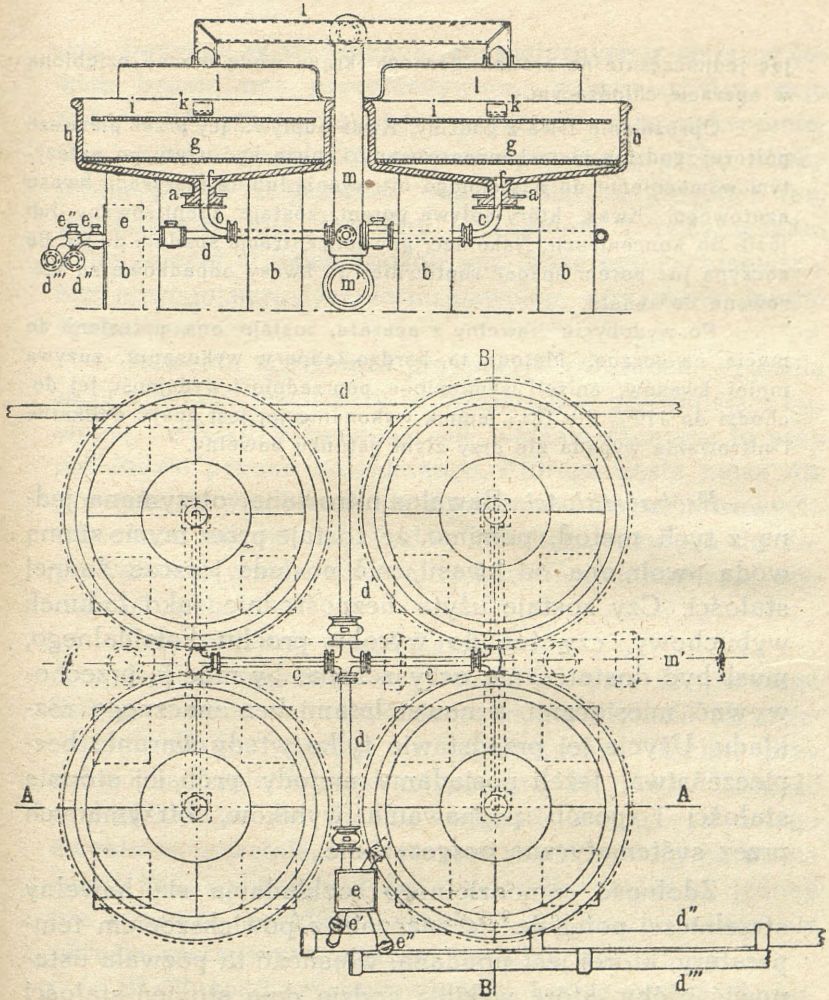


Fig. 14. — Nitrator Thomsona *).

h Naczynie kamionkowe nitratora.—*a* Dopływ i wypływ kwasów.— *l* Rury wyciągowe.—*g i* Kręgi kamionkowe dolny i górny.—*d'* Rura doprowadzająca kwas.— *d* Rura odprowadzająca kwasy.—*e* Mały zbiornik dla kontroli kwasów.— *d''* *d'''* Rury odprowadzające kwasy odpadkowe.

*) Kast.

jąc jednocześnie na środek górnego kręgu wodę mocno oziębioną w aparacie chłodzącym.

Opróżnienie trwa 2 godziny. Kwas odpływający przez pierwsze półtorej godziny jest skoncentrowany i może być użyty po należytym wzmocnieniu do następnego nitrowania lub do fabrykacji kwasu azotowego. Kwas, który spływa potem, zostaje zdenitrowany lub idzie do koncentracji. Nakoniec, gdy koncentracja spadnie do 20° Bé zaczyna już potem spadać raptownie; te kwasy odpadkowe są kierowane do kanału.

Po wydobyciu bawełny z aparatu zostaje ona przesłana do mycia na gorąco. Metoda ta, bardzo ładna w wykonaniu, zużywa mniej kwasów, aniżeli wymienione poprzednio i wydajnośc jej dochodzi do 170% dla BS_1; jednak wykonanie jej jest dosyć delikatne i nitrowanie wypada źle przy złym gatunku bawełny.

Próba stałości. Bawełna nitrowana, otrzymana jedną z tych metod, pomimo, że zostaje przez mycie zimną wodą uwolniona od kwasu, nie posiada jeszcze żadnej stałości. Czy zostaje użyta bezpośrednio, jako ładunek wybuchowy, czy też do wyrobu prochu koloidalnego, musi być dostatecznie oczyszczona, by móc ją przechowywać miesiącami, a nawet latami bez znacznego rozkładu. Użycie jej przedstawia tylko wtedy warunki bezpieczeństwa, jeżeli posiadamy metody prób jej stopnia stałości i sposób poznawania wyników, otrzymanych przez systematyczne oczyszczanie.

Zdolność samodzielnego rozkładania się bawełny strzelniczej potęguje się znacznie z powiększeniem temperatury, której jest poddana: własność ta pozwala ustanowić próby, które w kilka godzin dają stopień stałości bawełny znitrowanej, stopień, któryby przy zwykłej temperaturze przejawił się w przeciągu kilku miesięcy; lecz ażeby móc w zupełności oprzeć się na tej próbie, należy, usunąwszy na stronę kwestję temperatury, posta-

wić bawełnę w warunkach analogicznych z temi, w jakich będzie ona przechowywana; należy oprócz tego ustanowić, przynajmniej w przybliżeniu, stosunek pomiędzy czasem trwałości przy temperaturze próby i przy temperaturze zwyczajnej; okazuje się, że stosunek ten, ustanowiony dla bawełny wyrobionej i oczyszczonej mniej więcej w jeden sposób, nie może być zastosowany bez nowego sprawdzenia do bawełny, otrzymanej innym sposobem.

Bawełna strzelnicza przy swym rozkładzie wydziela pary nitrowe; jeżeli pary te pozostają w styczności z bawełną, rozkład jej wzmaga się; właśnie zachodzi to przy rozkładzie prochu koloidalnego, którego gęsta masa nie pozwala na wydalanie się wytworzonych par nitrowych. Obecność wilgoci lub śladów alkoholu, użytego do doprowadzenia w stan koloidalny bawełny, zmniejszają również jej stałość.

Przy próbach stałości notuje się:

1° Czas nagrzewania (przy 65 lub przy 73°), w ciągu którego można zauważyć początki wydzielania się pierwszych śladów gazów nitrowych (próba Abela); przy dobrej bawełnie wynosi on powyżej 20 minut. Długość ta jest zależna od śladów węglanu wapna, zawartego zwykle w bawełnie, i od stopnia zawartej wilgoci; próba Abela daje wskazówki tylko o początku rozkładu, jednak nie wskazuje szybkości rozkładu, a przez to samo nie określa rzeczywistej stałości bawełny nitrowanej.

2° Długość nagrzewania bawełny (przy 108,5°), konieczna do otrzymania określonej ilości gazów nitrowych (próba Vieille'a albo próba przy 110°). W jednej z odmian tej próby, po otrzymaniu pewnej ilości gazu, bawełna zostaje wyjęta z aparatu i wystawiona na wolnem po-

wietrzu, poczem zostaje grzana ponownie. Próbę ponawia się, dopóki nie zostanie wydzielona całkowita określona ilość gazu; dodaje się przytem czas oddzielnych nagrzewań i suma otrzymana świadczy o stałości danej bawełny. Próba ta przedstawia duże udoskonalenie próby Abela.

3° Ilość wydzielonych gazów nitrowych przy grzaniu do 132° w przeciągu dwóch godzin (próba Bergman-Junka).

Jest to próba najbardziej dokładna i bardziej czuła od innych: wykonywa się ją w rurce szklanej, zatopionej w swej dolnej części i umieszczonej w szafce do nagrzewania. Rurka ta w swej części górnej jest przyszlifowana w ten sposób, że łączy się z drugą, zupełnie otwartą i posiadającą w górnej części rynienkę, napełnioną wodą, którą przykrywamy probówką szklaną.

Bawełna, mająca być poddana próbie, zostaje najpierw wysuszona w tymże aparacie; wydzielone pary są zaabsorbowane przez zamknięcie hydrauliczne. Pod koniec próby wyjmuje się z szafki rurkę, zawierającą bawełnę. Kurczenie się gazu przez oziębienie powoduje przedostanie się wody przez szyjkę rurki do jej wnętrza i do bawełny, przez co wydzielone gazy nitrowe zostają rozpuszczone. Cały aparat zostaje wymyty wodą dystylowaną, a ilość wydzielonego azotu zostaje zmiareczkowana jako kwas azotowy, otrzymany przez utlenienie zapomocą nadmanganianu potasu. Ilość wydzielonego dwutlenku azotu przez bawełnę strzelniczą dobrego gatunku nie powinna przekraczać 2,5 cm^3 na gram bawełny nierozpuszczalnej i 2 cm^3 dla bawełny rozpuszczalnej. Odmianą tej próby jest próba Mittasch'a, w której określa się objętości gazu, wydzielonego przez bawełnę przy 135°.

4° Określenie straty wagi bawełny grzanej przy 115° na szkiełku przez 6 dni po osiem godzin dziennie. Jest to próba amerykańska Sy'a.

5° Nakoniec, określenie temperatury, przy której rozkład następuje odrazu, jest próbą zapłonienia.

Oczyszczanie bawełny strzelniczej. Tak jak Abelowi zawdzięczamy pierwszą próbę stałości bawełny strzelniczej, tak samo również jemu zawdzięczamy metodę oczyszczania jej. Polega ona zasadniczo na myciu wodą wrzącą, słabo zasadową, któremu towarzyszy rozdrobnienie mechaniczne w przyrządach, podobnych do używanych w papierniach i które doprowadzają bawełnę do stanu ciasta. Przyrządy te zwą się holendrami. Szczegóły tych operacyj są bardzo różne, przytaczamy tu jeden sposób, jako przykład.

Bawełna, przemyta zimną wodą, zostaje przetransportowana do wielkich kadzi drewnianych z podwójnemi dnami dziurkowanemi i z boczną rurą, która pozwala na działanie podobne jak w kotłach do gotowania bielizny.

Jeden ładunek wynosi 1200 kg. Z ilości tej ładuje się do kotła tyle bawełny, ile tylko wejdzie, poczem puszcza się wodę zwyczajną, zawierającą 0,2 gr. węglanu wapna na litr i wprowadza się parę pod podwójne dno. Bawełna po przegotowaniu staje się bardziej spoistą i lepiej układającą się, dodajemy wtedy resztę ładunku, poczem znowu następuje gotowanie i t. d.

Ładowanie w ten sposób odbywa się 4 godziny, poczem utrzymuje się gotowanie 4 godziny, wydala się wodę i myje się znowu świeżą wodą przez 27 godzin a ostatecznie przemywa trzy razy zimną wodą. Podczas tego płukania bawełna oddaje kwas, powstający z rozkładu produktów niestałych, które zawiera; lecz bawełna nż ustalona oddaje zawsze przez gotowanie pewną ilość kwasu, oczywiście mniejszą aniżeli przed ustaleniem.

Po tych myciach bawełna przechodzi przez holendry, w których zostaje przerobiona na ciasto. Miażdżenie to trwa 6 godzin. Dla operacji tej dodaje się do

wody 1 kg i 800 gr węglanu wapna na 1000 kg bawełny. Otrzymane w ten sposób ciasto, zawierające 85% wody, zostaje przepompowane do kotła z blachy żelaznej z mieszadłem mechanicznem i poddane działaniu pary pod ciśnieniem 2 kg. Kocioł ten jest otwarty podczas gotowania. Gotowanie to trwa najmniej dwie godziny. Następnie ciasto dostaje się do nowego kotła, w którym zbiera się całą partję, poczem przepływa przez koryto o małym spadku, gdzie zostają osadzone różne części stałe jak kamyki, piasek, i gwoździe. Przechodzi ono następnie przez sita ruchome, z siatkami metalicznemi, o otworach wielkości jednego milimetra i dostaje się do wirówki bądźto bezpośrednio, bądźto przeszedłszy przez kanał, w którym zostaje oddzielona większość wody. Wirówka zmniejsza ilość wody z 80% do 30%.

Przy tej zawartości wilgoci bawełna nie przedstawia żadnego niebezpieczeństwa; jest ona prawie niezapalna. Nie wybucha ona od eksplozji suchej bawełny strzelniczej, jeżeli nie jest zamknięta w naczyniu z silnemi ściankami. Jako taka może być użyta do ładowania torped; zostaje ona skomprymowana prasą hydrauliczną w odpowiednie formy, poczem może być obrabiana jak tektura na tokarni, lub piłą; detonacja pod tą formą może być wywołana detonatorem z bawełny prasowanej i suszonej. Również w tym stanie wilgoci zostaje bawełna skomprymowana w bloki pryzmowe, które zostają załadowane do pak dla wysłania do fabryk prochu bezdymnego lub do fabryk dynamitu.

Nitrogliceryna.

Dane historyczne. Wyrób nitrogliceryny należy do operacyj najbardziej niebezpiecznych, gdyż w obecności

kwasu rozkłada się łatwo i jest wrażliwa bardzo na uderzenie i na tarcie.

Wyrób. Obecnie jedynie używaną metodą jest metoda, angielska wynaleziona przez pułkownika Nathana, która pozwala dokonywać operację nitrowania i oddzielania kwasu odpadkowego od nitrogliceryny.

Mieszanina nitracyjna składa się z kwasów bardzo skoncentrowanych przy użyciu oleum. Aparat nie posiada żadnych ruchomych części mechanicznych, a sama nitrogliceryna nie przepływa przez żadne krany, mogące wywołać tarcie. Metoda ta pozwala wytwarzać odrazu duże ilości nitrogliceryny, przy największych warunkach bezpieczeństwa i wydajności, która dochodzi do 230% użytej gliceryny.

Na 100 kg gliceryny należy użyć mieszaninę nitracyjną o składzie:

280 kg kwasu azotowego 91,5%
340 kg oleum o 20% bezwodnika wolnego.

Operacja odbywa się w aparacie z blachy ołowianej, ochładzanym przez krążenie wody w ściance podwójnej lub w wężownicy (fig. 15); mieszanie odbywa się zapomocą powietrza ścieśnionego, które zarazem wydala gazy nitrowe, zawarte w kwasie azotowym lub powstałe podczas operacji. Aparat nitracyjny składa się z ołowianego cylindra, posiadającego dno silnie nachylone w jedną stronę i opatrzone rurką, przez którą kwas zostaje wprowadzony i wydalony z aparatu. Górna część aparatu jest ostro zakończona i posiada przedłużenie cylindryczne otwarte i opatrzone szklanemi okienkami; na wysokości tych okienek znajduje się ramię rurkowe, przez które zostaje wydalona nitrogliceryna. Aparat oprócz tego posiada dwa termometry, wężownicę o trzech elementach, w której krąży podczas nitrowania chłodna woda lub woda sztucznie oziębiona; oprócz tego na dnie są trzy rurki dziurkowane, zapomocą których miesza się płyn przez wdmuchiwanie powietrza. Nakoniec, aparat posiada w dnie grubą rurkę, zamkniętą zwykłym kranem kamionkowym, przezk tóry w razie burzliwego przebiegu operacji wylewa się całą zawartość do kadzi bezpieczeństwa. W aparacie, w którym część cylindryczna ma 1 m 40 cm wysokości i 1 m średnicy, przerabiać można odrazu 130 kg gliceryny. Wlewa się najpierw do apa-

ratu mieszaninę nitracyjną i zaczyna mieszanie powietrzem ścieśnionem, poczem puszcza się cienki strumień gliceryny przez górny otwór; gliceryna płynie z miernika, umieszczonego nad aparatem;

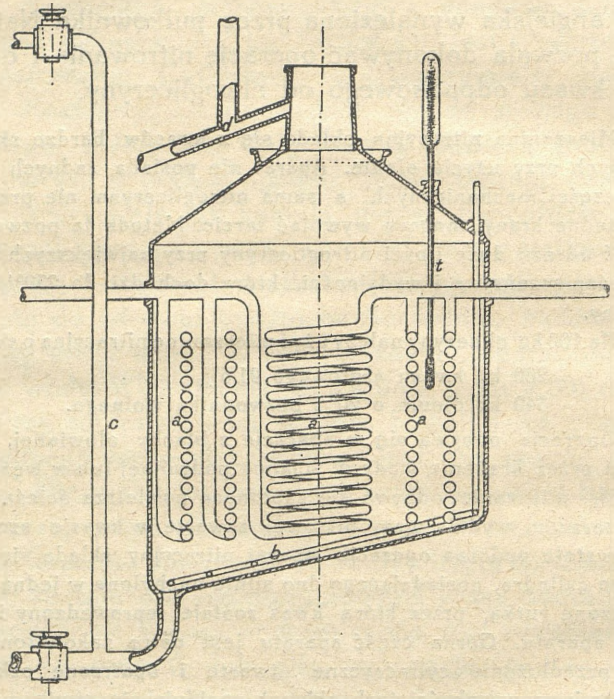


Fig. 15.—Aparat do wyrobu nitrogliceryny systemu Nathana.

a Wężownica.— *b* Mieszadło powietrzne.— *c* Rura do wprowadzania kwasu.—*d* Rura do wyprowadzania kwasu.—*t* Termometr.

należy dokładnie obserwować temperaturę podczas operacji i nie dopuścić do przekroczenia 25°.

Operacja trwa zwykle 1 lub 2 godziny, zależnie od temperatury wody w wężownicy. Kiedy operacja jest skończona, zatrzymuje się mieszanie powietrzem, aby nitrogliceryna jako lżejsza oddzieliła

się od kwasu i spłynęła na jego powierzchnię; oddzielanie to trwa jedną godzinę. Wprowadza się wtedy do aparatu, przez jego niższą część, kwas odpadkowy, pochodzący z jednej z poprzednich operacyj; poziom nitrogliceryny podnosi się i dochodzi do okienek szklanych, poczem zaczyna wyciekać przez boczne ramię rurkowe do kadzi z wodą, gdzie zostaje częściowo przemyta. Gdy poziom kwasu dojdzie do ramienia wylotowego, zatrzymuje się dopływ kwasu odpadkowego. Nitrogliceryna, oddzielona od wody przemywającej przez odstanie się, zostaje przeniesiona w wiadrach gutaperkowych do warsztatu, gdzie odbywa się mycie właściwe w kadzi ołowianej, w której zostaje przepłukana kilkakrotnie letnią wodą, posiadającą temperaturę powyżej 35° przez mieszanie powietrzem.

W tym szeregu płukań jest jedno mycie wodą, zawierającą 1% sody. Mycie nitrogliceryny jest prowadzone aż do zupełnej obojętności wykazanej papierkiem lakmusowym i trwa prawie pół godziny.

Transport nitrogliceryny z pracowni do pracowni odbywa się zwykle przez przenoszenie ręczne; przepuszczanie przewodami w razie wypadku może spowodować przerzucanie się wybuchu. Przemyta nitrogliceryna zostaje przepuszczona przez sito, a potem przez filtr utworzony z soli lub szkła tłuczonego, zawartego pomiędzy dwiema warstwami barchanu; następnie zostaje ona rozlana na porcje, odpowiadające składowi dynamitu i przeniesiona do pracowni, w której odbywa się dalsza jej przeróbka.

Kwas odpadkowy od nitrowania po ustaniu się i oddzieleniu drobnych ilości nitrogliceryny, która jeszcze się wydziela, zostaje przesłany do instalacji denitracyjnej, gdzie kwas azotowy jest dokładnie oddzielony. Pozostały kwas siarkowy bywa użyty następnie do wyrobu kwasu azotowego.

Dynamit.

Rodzaje dynamitów. Dawniej nitrogliceryna była używana jako taka przy robotach ziemnych: była przygotowywana wtedy na miejscu, zachowując wszystkie środki bezpieczeństwa podczas transportu do miejsca pracy. W ten właśnie sposób były prowadzone przez Dr. Mowbray roboty przy przebijaniu tunelu w Hoosac

w Stanach Zjednoczonych. Lecz używanie tego środka wybuchowego nie było praktyczne i rozpowszechniło się dopiero po zastosowaniu go w dynamicie przez szwedzkiego chemika Nobla.

Materjały wybuchowe są najbardziej wrażliwe i trudne w użyciu w stanie płynnym; wynalazek Nobla polegał na tem, że znalazł on sposób przygotowania eksplozywów twardych z nitrogliceryny, absorbując ją przez ciała stałe; w ten sposób przygotowane są wszystkie dynamity.

Dynamity dzielą się na dwie klasy zależnie od tego, czy ciało pochłaniające jest bierne lub czynne, to znaczy, że jest też eksplozywem. Prototypem ciała chłonącego pierwszego rodzaju jest ziemia okrzemkowa, składająca się ze skamieniałych szkieletów intuzoryjnych, ziemia ta zdolna jest pochłonąć ilość nitrogliceryny, przenoszącą trzy razy wagę samej ziemi i dać dynamit o zawartości 75% nitrogliceryny. Inne ciała słabiej pochłaniające są: różne piaski okrzemkowe, popiół lub roztarta cegła. Najlepszym pochłaniaczem czynnym jest bawełna strzelnicza, rozpuszczalna w eterze 56° Bé. Mieszanina 7 do 8% bawełny i 92 do 93% nitrogliceryny tworzy masę galaretowatą, przezroczystą, zwaną żelatyną wybuchową, która wśród dynamitów jest najsilniejsza. Nakoniec, dla kopalń z gazem błotnym, wyrabia się dynamit z pochłaniaczem czynnym, dającym dosyć niską temperaturę wybuchu, w tym celu miesza się saletrę amonową z żelatyną wybuchową; zawartość saletry bywa od 70 do 88%, a ponieważ sama saletra jest już pochłaniaczem, można zmniejszyć zawartość bawełny do 0,6, a nawet do 0,25%.

Opiszemy tu wyrób dynamitu najsilniejszego i najwięcej używanego w technice wojennej, znanego pod nazwą dynamitu gumowego.

Wyrób dynamitu gumowago. Bawełna strzelnicza wychodząc z fabryki i zawierając do 30% wilgoci zostaje najpierw przesiana, potem wysuszona na półkach w suszarce przy 55°. W żadnym miejscu suszarki temperatura nie powinna przekraczać 65°. Rozstawione termometry pozwalają śledzić stan temperatury w suszarce, oprócz tego termometry alarmujące samoczynnie dzwonkiem, zawiadamiają o przekroczeniu temperatury krytycznej.

Mieszanie odbywa się w misach miedzianych pobielanych, wstawionych do kąpieli parowej, pozwalającej utrzymać temperaturę 55°. Wlewa się najpierw nitrogliceryne, do której potem wsypuje się bawełnę strzelniczą i wszystko zagniata się ręcznie. Operacja ta trwa najmniej pół godziny. Pozostawia się następnie otrzymane ciasto na kilka godzin, poczem dopiero przerabia się go na patrony. Można również wykonać zmieszanie w zagniataczach podobnych do używanych w piekarniach. Patronowanie wykonywa się ręcznie lub mechanicznie. Przy patronowaniu mechanicznem, wprowadza się ciasto do maszynki horyzontalnej ze śrubą bez końca, która wytłucza masę i nadaje jej formę grubej kluski; robotnik wprowadza ją do papierowej tutki i odcina na odpowiedniej długości. Każdy patron dynamitowy powinien posiadać wydrukowany skład danego dynamitu.

Patrony układa się w pudełku tekturowem i miejsca puste zapełnia się odpadkami korkowemi, pudełka te następnie pakuje się w skrzyniach drewnianych, których wieko zostaje zaśrubowane. Dla kontroli całą skrzynię okręca się drutem przechodzącym przez otwory w deskach i jego końce zamyka się ołowianemi plombami.

O ile przewóz nitrogliceryny jest we wszystkich krajach wzbroniony, o tyle transportowanie dynamitów odbywa się bez specjalnych utrudnień, przy zachowaniu warunków dla przewozu prochu czarnego. Jednak liczyć można na bezpieczeństwo dynamitu o tyle, o ile nitrogliceryna jest zupełnie pochłonięta przez domieszkę, która zamienia nitrogliceryne płynną na ciało plastyczne, wytrzymujące uderzenia i wstrząśnienia; lecz jeżeli zostaje ona wyciśnięta z ciała pochłaniającego t. j. znaj-

duje się w stanie wolnym, staje się niebezpieczną równie jak sama nitrogliceryna.

Jeżeli dynamity znajdą się w środowisku chłodnym (od 1° do 4° poniżej zera dla dynamitu gumowego) wtedy zamarzają i masa ich plastyczna zamienia się w masę twardą, równie niebezpieczną jak nitrogliceryna; kiedy temperatura podnosi się, dynamit często zaczyna wypacać się, przez co staje się niezdatnym do użytku. Nie należy sztucznie rozgrzewać zamarzniętego dynamitu, np. w kąpieli parowej, gdyż w ten sposób powoduje się wyparowanie nitrogliceryny, gdyż ciało to jest lotne nawet przy niskiej temperaturze. Najwłaściwiej jest nie dopuścić do zmarznięcia dynamitu przez ogrzewanie pomieszczenia, w którym się znajduje.

Dla stwierdzenia stopnia stałości dynamitu należy spróbować czy nie posiada on reakcji kwaśnej. Również poddaje się go próbie Abela i określa szybkość wypacania się patronu przez postawienie go pionowo na papierze do filtrowania, śledząc szybkość tworzenia się plamy tłustej przez nitroglicerynę, przechodzącą z dynamitu na papier. Wobec tego, że wypacanie się wzrasta z podniesieniem się temperatury, można również wyciąwszy z dynamitu cylinder 15 milimetrów wysoki i tyleż szeroki, przechowywać go przez 6 dni w temperaturze 35°. Cylinder opada tem więcej, im więcej ma skłonność do wypacania się. Mierzy się potem pozostałą wysokość.

Mierzy się również zdolność wypacania się pod ciśnieniem. Umieszcza się dynamit w bronzowym cylindrze, z małym otworem i poddaje się go ciśnieniu tłokiem, obciążonym ciężarem i mierzy czas pojawienia się kropli nitrogliceryny w otworze. Rezultat otrzymany w ten sposób porównuje się z próbą dynamitu przyjętego jako typ.

ROZDZIAŁ VIII.

Wyrób prochu nitrocelulozowego. Prochy progresywne. Działanie prochu w lufie broni.

Podczas posuwania się kuli w lufie, tworzy się poza nią przestrzeń coraz większa; jeżeli ładunek został spalony już na początku przesuwania się kuli, wtedy nie tworzy się nowa ilość gazu do zajęcia zwiększonej przestrzeni i maksymalne ciśnienie początkowe zaczyna się szybko zmniejszać, zmniejszając jednocześnie swą siłę tłoczącą na kulę.

Odwrotnie, jeżeli spalanie prochu jest powolniejsze przy ładunku większym, obliczonym na wydanie tegoż samego ciśnienia maksymalnego, ciśnienie to zmniejsza się powolniej podczas przesuwania się kuli, która wtedy otrzymuje silniejszy impuls i dlatego wylatuje z większą szybkością.

Sposób otrzymania prochu progresywnego. Znajomość powyższego zjawiska doprowadziła od roku 1860 do wprowadzenia dla wielkich kalibrów broni ładunków o powolnem spalaniu się, co udało się częściowo otrzymać przez zwiększenie rozmiarów ziaren prochu. Do

prowadziło to do wyrabiania prochów o coraz większych ziarnach; otrzymywano je w prasie przez aglomerowanie ziaren i miału młynowego na placki o grubości określonej, charakteryzującej dany proch; placki te były rozcinane w odpowiedni sposób na ziarna, których najmniejszy wymiar odpowiadał właśnie grubości placka pierwotnego. Później wyrabiano proch ten przez aglomerowanie ziaren, otrzymanych z ziarnowania prochu prasowanego i mielonego; proch ten zawierał węgiel drzewa szakłakowego, zwęglonego przy niskiej temperaturze i dający się ściskać. Prochy te były nazwane pryzmatycznemi bronzowemi i z nich udało się otrzymać w pewnym stopniu ładunki, dające czas spalania się, będący w związku z wymiarami ziaren.

Doświadczenia M. Vieille'a. W tym czasie rozpoczął Vieille swe badania systematyczne nad sposobem spalania się materjału wybuchowego. Doświadczeniami laboratoryjnemi, prowadzonemi w sposób zupełnie oryginalny dla tej epoki, przy pomocy aparatów bardzo złożonych Vieille wyświetlił sposób spalania się różnych prochów w broni palnej. Zostały one uwieńczone wynalezieniem w 1884 roku prochu *B*, który przez wiele lat zapewniał wyższość uzbrojenia francuskiego. Dotąd przypuszczano, że prochy czarne spalają się warstwami koncentrycznemi; badania Vieille'a wykazały, że w pryzmach otrzymanych przez aglomerację ziaren, lub mieszaniny ziaren i pyłu, wpływ ciśnienia jest identyczny. Przy ciśnieniach najsłabszych czas spalania nie różni się od czasu spalania materjału zmieszanego, jest on więc wtedy niezależny od rozmiarów otrzymanej pryzmy.

Dla ciśnień większych, czas spalania stopniowo zwiększa się i dochodzi do wartości cztero lub pięciokrot-

nej, lecz jest on jeszcze niezależny od grubości; jest to typ prochu czarnego lub brunatnego z tej epoki. Przy ciśnieniach jeszcze większych zwiększa się bardzo prędko i jednocześnie zaczyna się zaznaczać wpływ grubości.

Nakoniec, dla ciśnień bardzo wielkich, gdy materja staje się zupełnie ścisłą, czas spalania jej zwiększa się wolno i zależy wtedy ściśle od wymiarów pryzmy.

Można więc otrzymać proch progresywny, to jest spalający się warstwami równoległemi, jedynie czyniąc go zupełnie ścisłym, co przy użyciu sposobów technicznych kompresji przy fabrykacji prochu czarnego jest niemożliwe.

Przeróbka bawełny strzelniczej na proch progresywny. Rozumowanie powyższe zastosowane do bawełny strzelniczej, która jest eksplozywem kruszącym, t. j. rozkładającym się momentalnie, pozwoliły Vieille'owi przerobić ją na proch progresywny przez aglomerację jej otrzymaną zżelatynowaniem.

Po prawie całkowitem usunięciu rozpuszczalnika otrzymuje się ciało rogowe i giętkie, szybkość spalania się jego jest wtedy tak zmniejszona, że trzeba w ziarnie zachować przynajmniej jeden wymiar bardzo mały; dlatego nowy ten proch przedstawia się w formie płytek, wstążek, nici lub rurek.

Proch ten oprócz innych właściwości posiada i tę, że nie daje dymu przy strzale.

Odróżniamy dwa typy prochu bezdymnego. Do pierwszego typu należą prochy z rozpuszczalnikiem biernym, który prawie w całości zostaje wyeliminowany przy końcu fabrykacji. Są to:

1° prochy *B* składające się z bawełny strzelniczej N1 (BS_1) zagniecionej w bawełnie strzelniczej N2 (BS_2) zżelatynowanej eterem 56° Bé;

2° prochy składające się z bawełny strzelniczej silnie nitrowanej lecz kompletnie rozpuszczającej się; są to prochy amerykańskie i rosyjskie;

3° nakoniec, prochy składające się z bawełny strzelniczej, zżelatynowanej acetonem lub eterem octowym i zagniecione z nitrogliceryną; są to tak zwane kordyty.

W innych prochach, składających się z bawełny strzelniczej N2 rozpuszczalnikiem jest nitrogliceryna: są to balistyty i fility.

Opiszemy tu sposób wyrobu prochu *B* i balistytu.

Wyrób prochu B.

Skład prochu B. Prochy te składają się z mieszaniny 3 części BS_1 i jednej BS_2. Ilość BS_2 bywa od 25 do 50% zależnie od wymaganej siły prochu i zależnie od rzeczywistej zawartości BS_2. Jako rozpuszczalnik używa się mieszaniny eteru i alkoholu o gęstości 54 — 56° Bé o składzie 5 części alkoholu 95° i 9 części eteru 65 Bé.

Przygotowanie bawełny strzelniczej. Bawełna strzelnicza w postaci silnie zbitych pęków, zawierająca 25 — 30% wilgoci, zostaje najpierw rozdrobniona ręcznie lub w aparatach mechanicznych. Aparaty te puszczają bawełnę do sit cylindrycznych, gdzie przez uderzenie o ściankę sita i przez przesianie zostaje zupełnie rozdrobniona.

Następnie zostaje ona uwolniona od większej części wilgoci. Dawniej suszono bawełnę w suszarkach, lecz operacja ta jest długa i niebezpieczna; obecnie uwalnia się ją od wody przesycając alkoholem. Operacja ta, zwana odwadnianiem, odbywa się w wirówkach lub prasach, wykorzystując możność usunięcia wody z bawełny przez zamianę jej na alkohol bez znacznego zmieszania się obydwóch płynów; sposób ten jest wykorzystany w metodzie nitracyjnej Thomsona. Alkohol ten jest potem rektyfikowany w zwyczajnych kolum-

nowych aparatach rektyfikacyjnych, jednak po uprzedniem rozprowadzeniu wodą do 45° (dla strącenia bawełny rozpuszczonej) i dodaniu sody i dla zobojętnienia kwasów powstałych przez grzanie. Bawełna nasycona alkoholem, którego ilość określa się przez przyrost wagi pierwotnej, zostaje wprowadzona do zagniatacza żeliwnego przy dodaniu uzupełniającej ilości alkoholu i eteru, w którym

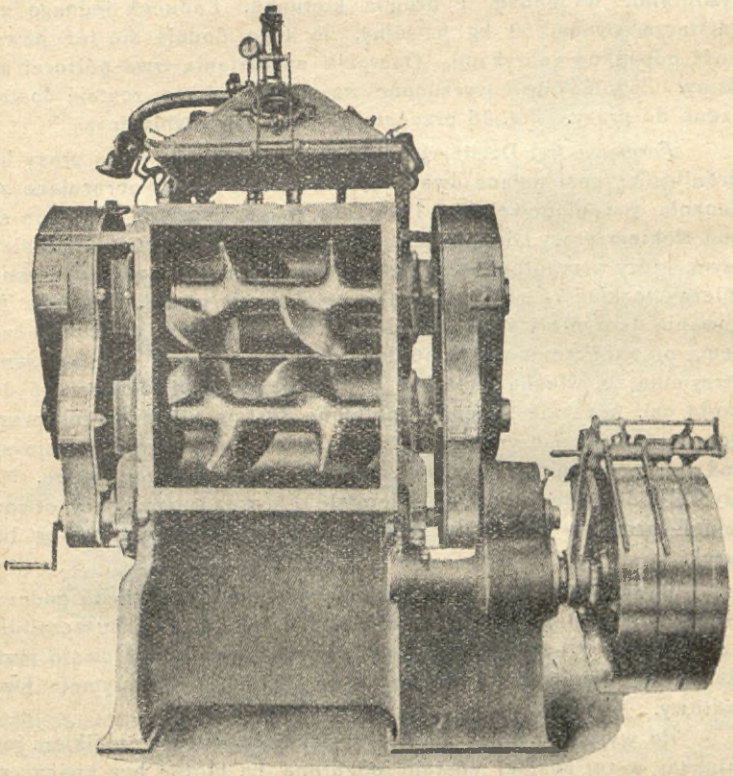


Fig. 16. — Zagniatacz*) (w pozycji podniesionej).

*) Kast.

jest już rozpuszczony stabilizator. Obecnie ogólnie używanym stabilizatorem jest dwufenilamina w ilości 0,5 do 2% w stosunku do wagi prochu suchego. Rozpuszczalnika dodaje się 120% w stosunku do bawełny.

Zagniatacz ma formę horyzontalnego cylindra, posiadającego otwór zamykany dla ładowania i wyładowania, wewnątrz cylindra znajduje się mieszadło przytwierdzone do osi poruszającej się horyzontalnie w jednym i drugim kierunku. Ładunek jednego zagniatacza wynosi 60 kg bawełny, do tego dodaje się też pewną ilość odpadków fabrykacji. Operacja zagniatania trwa półtorej godziny. Zagniecione i wyrzucone na niecką ciasto zostaje dostarczone do prasy. Fig. 16 przedstawia inny typ zagniatacza.

Formowanie. Dzisiejsze prasy udoskonalone — to prasy hydrauliczne, posiadające dwa naczynia cylindryczne, obracające się dookoła osi pionowej (fig. 17). Gdy jedno naczynie znajduje się pod tłokiem prasy, drugie jest ustawione pod innym tłokiem słabszym, który przygotowuje masę przez ściśnienie powodujące równomierny rozkład rozpuszczalnika w całej masie ciasta. Podczas ładowania naczynia i ściskania, dolna część jego jest zamknięta czopem, po skończeniu zaś czop ten zostaje usunięty, a masa sama utrzymuje się własną lepkością. Przez obrót obydwóch naczyń dookoła osi, naczynie świeżo napełnione dostaje się pod tłok prasy, gdy natomiast naczynie, opróżnione przez formowanie dostaje się pod tłok pomocniczy i znowu zostaje napełnione i ugniecione. Naczynie podchodząc pod tłok opiera się o krążek, posiadający otwory takiej formy, w jakiej ma być otrzymany proch t. j. wstęg lub rurek.

Wyżymanie. Ciśnienie jakiemu jest poddane ciasto podczas formowania, zależy od jego gęstości t. j. od ilości rozpuszczalnika i od wymiarów i formy przekroju otworu, przez który ciasto przetłacza się; ciśnienie to dochodzi do 300 kg na centymetr kwadratowy.

Po wyjściu z prasy masa przesiąknięta rozpuszczalnikiem jest miękka; w tej postaci zostaje odebrana na płótno bez końca, na którym traci przez wyparowanie część rozpuszczalnika i twardnieje. Wkońcu pasma są rozcinane na długie kawałki i zawieszane na pałeczkach w komorach, gdzie odbywa się dalsze suszenie. Podczas suszenia proch kurczy się i grubość jego często zmniejsza się o po-

łowę grubości jaką posiadał po wyjściu z prasy. Ponieważ grubość ziarna reguluje szybkość spalania, więc wielkość otworów, przez które zostaje przetłoczona masa żelatynowa, musi być z całą dokładnością uregulowana, biorąc pod uwagę kurczenie się podczas schnięcia. Przy wszystkich tych operacjach proch traci dużą ilość

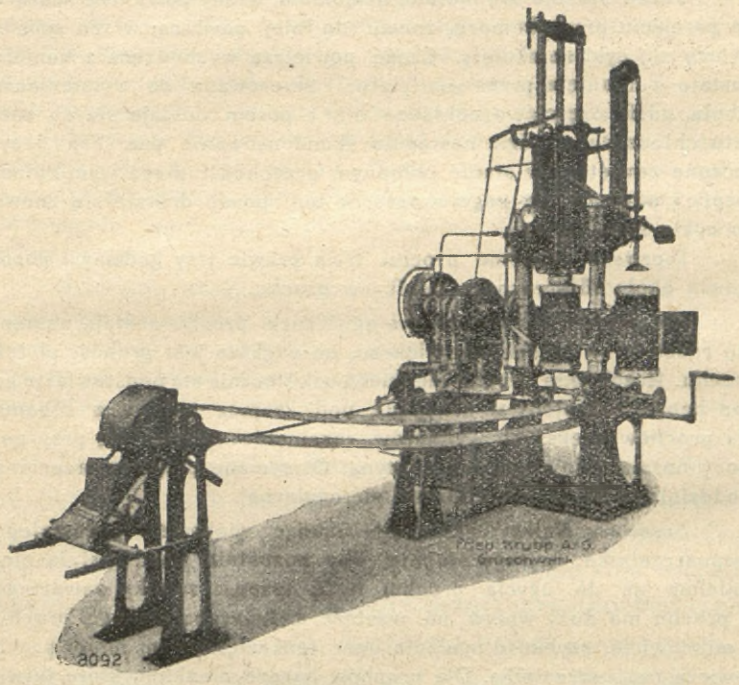


Fig. 17. — Prasa *).

rozpuszczalnika, w celu odzyskania jego, należy wyciągać pary te odpowiedniemi urządzeniami wentylacyjnemi. Specjalnie należy zwracać uwagę na schnięcie na półkach, które uskutecznia się w komorach przy energicznem cyrkulowaniu powietrza; przytem wycią-

*) Kast.

gnięte pary alkoholu i eteru chwyta się aby zmniejszyć straty. Rekuperacja ta odbywa się przez oziębianie, które powoduje kondensację par, lub przez zaabsorbowanie płynem chłonącym, cyrkulującym w kolumnach; jako płyn chłonący używa się alkohol amylowy, kwas siarkowy (metoda Tubizy) lub krezol (metoda Breogeat).

Jeżeli stosuje się metodę oziębiania, wtedy powietrze suszące po przejściu przez komorę, znowu do niej powraca; w ten sposób tworzy się cykl zamknięty. Część powietrza wychodząca z komory zostaje wchłonięta przez wentylator i skierowana do wymieniacza ciepła, gdzie częściowo ochładza się a potem dostaje się do aparatu chłodzącego, gdzie następuje skondensowanie par. Tak oczyszczone powietrze w stanie chłodnym przechodzi przez wymieniacz ciepła i powraca do nagrzewacza; w ten sposób dostaje się znowu do cyklu zamkniętego.

Pierwsze suszenie prochu trwa prawie trzy godziny i pozostawia około 25% rozpuszczalnika w prochu.

Rozcinanie. Otrzymane wstęgi i rurki prochu zostają następnie rozcięte na części tem większe, im większa jest grubość płytek prochu. Rozcinanie prochu cienkiego uskutecznia się podstawiając go pod bęben uzbrojony w noże lub pod krajacz kołowy z zębami; dla prochów większych wymiarów rozcinanie odbywa się przy pomocy noża działającego jak gilotyna. Otrzymane płytki są przesiane i oddzielone od płytek o formie nieregularnej.

Suszenie. Należy następnie usunąć większość pozostałego rozpuszczalnika, do tego stopnia, aby pozostała ilość została niezmienna aż do użycia prochu; ilość rozpuszczalnika zawartego w prochu ma duży wpływ na wartość balistyczną danego prochu a mianowicie: szybkość spalania jest tem większa im mniej proch zawiera rozpuszczalnika. Dla prochów bardzo cienkich, które łatwo tracą rozpuszczalnik, wystarczy jedno suszenie; dla prochów innych wykorzystuje się zjawisko dyfuzji: przedłużenie suszenia miałoby wpływ na stan chemiczny i w ten sposób zostałaby zmniejszona trwałość prochu, również nadmierne wyschnięcie zewnętrznej powierzchni uniemożliwiłoby wyschnięcie warstw głębszych. Dlatego moczy się proch w letniej wodzie, która wyciąga większą część rozpuszczalnika. W każdym razie moczenie prochu stosować można, gdy zawartośc rozpuszczalnika zmniejszyła się do 15%, w przeciwnym razie proch należy podsuszyć do tej zawartości, gdyż działanie

wody wtedy jest zbyt energiczne, wywołując pękanie powierzchni płytek i czyniąc ją porowatą.

Moczenie odbywa się w wodzie przy temperaturze 70 — 80°. Po moczeniu proch zostaje wysuszony w suszarce, ogrzanej gorącą wodą. W tej fazie proch zawiera trochę wody i trochę rozpuszczalnika; jeżeli poddać go suszeniu przy 110° i notować straty, zaobserwować można szybką stratę wagi, odpowiadającą stracie wody; strata ta staje się stałą już po upływie piętnastu minut, poczem zmniejszanie wagi staje się bardzo powolne i odpowiada wyłącznie wyparowaniu rozpuszczalnika. Mierząc stale tę fazę straty rozpuszczalnika otrzymujemy współczynnik emisji rozpuszczalnika dla danego prochu. Znając jego współczynnik emisji prowadzi się jego suszenie dopóty, dopóki ilość rozpuszczalnika nie zostanie doprowadzona do wielkości, odpowiadającej danemu typowi prochu.

Następuje wtedy mieszanie metodyczne oddzielnych partyj fabrykacji i opakowanie w skrzyniach nieprzepuszczalnych. Prochy długie poddaje się przedtem „wiązkowaniu" ręcznemu lub przy pomocy pras hydraulicznych i obwiązuje się je jedwabnym sznurkiem; ułatwia to ładowanie prochu do paczek i robienie ładunków.

Stałość prochu B. Przy wprowadzeniu go w użycie nie były stawiane żadne specjalne warunki stwierdzające jego stałość; był on wyrabiany głównie z bawełny strzelniczej, używanej w marynarce do ładowania torped, przyczem nie zauważono żadnych przejawów anormalnych.

W celu utrzymania trwałości balistycznej prochu, doprowadzono ilość pozostałego rozpuszczalnika do minimum koniecznego do zachowania stanu koloidalnego; w parę lat potem zauważono rozkład prochu w Constantine, w Castre i na okręcie Amiral-Duperré. Podjęte badania wykazały, że wszystkie prochy B rozkładają się z biegiem czasu; bawełna strzelnicza podlega rozkładowi denitracyjnemu z tym dodatkowym warunkiem pogarszającym, że w stanie koloidalnym zostają zatrzy-

mane produkty rozkładowe, ułatwiając dalszy rozkład. Tym zjawiskom chemicznym towarzyszy wydzielanie ciepła w masie materji, która z natury swej jest złym przewodnikiem; dlatego następuje stałe podnoszenie się temperatury, która doszedłszy do 180° wywołuje zapalenie się prochu.

Stwierdzono również wtedy, że pojawieniu się rozkładu towarzyszyło znaczne zmniejszenie się trwałości przy próbach dokonywanych na stałość, przy temperaturze 100 — 110° i że towarzyszyła temu nieobecność rozpuszczalnika. To ostatnie stwierdzenie, któremu przypisywano znaczenie specjalne, doprowadziło do dodawania alkoholu amylowego, który posiada znacznie mniejszą lotność, w stosunku 2% a potem nawet do 8%. Dodatek ten podniósł w znacznym stopniu trwałość prochu B. Taż sama obserwacja doprowadziła do odnawiania prochów zestarzałych przez dodanie rozpuszczalnika, które wykonywano przez zanurzanie w alkoholu etylowym zmieszanym z alkoholem amylowym; sposób ten nazywa się „ożywieniem" (radoubage). Stwierdzono że proch po takiej kąpieli wykazywał większą wytrzymałość na próby; jednak nie udało się wykazać, że cechy te odpowiadają rzeczywistemu podniesieniu się stałości.

Jednocześnie zaczęto próbować używania stabilizatorów jak: aniliny, mocznika, kamfory, dwufenilaminy, które wprowadzone do masy prochu miały pochłaniać produkty rozkładu; jednak nowe te ciała, bardzo różne pod względem chemicznym od alkoholu, który wtedy był uważany za stabilizatora, zostały zastosowane dopiero po wielu próbach, gdyż mechanizm rozkładu prochu B był jeszcze nieznany.

Wielkie katastrofy na „Jenie“ i na „Liberté“, które do głębi poruszyły opinję publiczną, stały się pobudkami do nowych badań nad stałością prochu B. Nowe światło zostało rzucone na tę ciemną kwestję przez badania Maqueyrol'a, które przedewszystkiem należy tu podkreślić.

Badacz ten regenerował na zimno z prochu bawełnę strzelniczą zapomocą chloroformu, poddawał ją próbom na stałość i mierzył zawartość azotu. W ten sposób Maqueyrol stwierdził że proch nagrzewany do 110°, do 75° i do 60° podlega stałej denitracji. Zjawisko to dzieli się na dwie fazy: pierwszą—denitracji powolnej i drugą — denitracji szybkiej, przy której proch zostaje ostatecznie uszkodzony i kiedy poprawienie go przez nowy dodatek rozpuczczalnika jest zupełnie niemożliwe. Tem samem zostało odrzucone ożywienie prochu zestarzałego, przynajmniej takiego, który wszedł w fazę drugiej denitracji. Pierwsze te badania wykazały wyższość prochu ustalonego zapomocą dwufenilaminy, który nagrzewany przez kilkaset dni, pozostawał ciągle w faziedenitracji powolnej.

Badania prochów zestarzałych wykazały istnienie w nich związków nitrozoalkoholowych, które z natury swej są nietrwałemi, a powstają przez działanie tlenków azotu na rozpuszczalnik, następnie kwasów powstałych z rozkładu ich: kwasów walerjanowego i octowego. W ten sposób została uwidoczniona rola, jaką odgrywają związki nitrozo-alkoholowe w rozkładzie prochów. Odświeżanie atmosfery, w której znajduje się proch, dostarczając nowych porcyj tlenu, przyśpiesza rozkład ten; wynika z tego, że proch należy przechowywać w skrzyniach zamkniętych, możliwie najrzadziej otwieranych. Wilgoć również okazuje wpływ szkodliwy;

lecz we wszystkich tych warunkach proch z dwufenilaminą okazuje swą wyższość od prochów starego typu.

Psucie się prochu, które można wywołać umyślnie, zaczyna się zawsze na powierzchni płytki; przy rozkładzie prochu z dwufenilaminą, stabilizator ten daje najpierw związek nitrowy przez wstawienie grupy NO, potem wstępują nowe grupy NO aż do trójnitrosodwufenilaminy i wtedy rozkład zaczyna następować. Wobec tego, że wszystkie te związki można wykryć w prochu przez reakcje kolorymetryczne, użycie dwufenilaminy pozwala na kontrolę stałości prochów. Wszystko to wskazuje jak bardzo zawiłą jest kwestja konserwacji prochu koloidalnego; ulepszenie jego wyrobu i sposobu zastosowania może być zrealizowane tylko przez współpracę wytwórcy z konsumentem.

Balistyt.

Wyrób. Wynalazek prochu B, którego skład dokładny i produkcja mogły być utrzymane w tajemicy w przeciągu wielu lat, wywołał duże zainteresowanie zagranicą. Nobel, któremu udało się zżelatynować w nitroglicerynie bawełnę strzelniczą rozpuszczalną, zaproponował proch bezdymny, otrzymany z jednej części bawełny strzelniczej rozpuszczalnej i z jednej części nitrogliceryny; jest to dzisiejszy balistyt. Wiele jest formuł składu prochu nitroglicerynowego: jeżeli zawartość nitrogliceryny jest niższa od 50%, albo jeżeli zamiast bawełny rozpuszczalnej używa się bawełnę nierozpuszczalną, jak to jest w kordycie angielskim, tedy konieczne jest dla zupełnego zżelatynowania dodanie rozpuszczalnika (acetonu, bezwodnika octowego, eteru 56°) i dlatego wyrób jego staje się trudnym podobnie jak i prochu B, ze

względu na konieczność należytego usunięcia rozpuszczalnika. Przeciwnie, w balistycie rozpuszczalnik staje się częścią składową prochu i z tego względu produkcja jego znacznie się upraszcza.

Pochłanianie nitrogliceryny przez bawełnę odbywa się pod wodą; z tego względu suszenie bawełny staje się zbyteczne.

Do skrzyni drewnianej, wyołowionej i napełnionej wodą wprowadza się bawełnę nitrowaną, składającą się w równej części z bawełny rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej, którą miesza się przez wpuszczanie powietrza; następnie dodaje się dwufenilaminę lub anilinę i zaczyna dodawać powoli nitroglicerynę przez rynnę o wielu otworach, które przepuszczają płyn kroplami.

Przy pomocy pary bezpośredniej podnosi się temperaturę do 60^0 i uzupełnia mieszanie powietrzne zapomocą wiosła. Kiedy pochłonięcie, trwające $2^1/_2$ godzin, jest ukończone, wypuszcza się całą masę do kadzi drewnianej, gdzie pozostaje kilka dni dla zupełnego żżelatynowania, które odbywa się przez włoskowatość. Otrzymane ciasto przepuszcza się przez sito dla lepszego wymieszania go i wyżyma na wirówce, która sprowadza stan wilgoci z 70% na 25%. Następnie masa przechodzi przez walcownię, składającą się z walców z blachy, nagrzewanych parą do 80^0. Żżelatynowanie i wysuszenie odbywa się już na pierwszych walcach. Po 8—10 przewalcowaniach otrzymane arkusze przechodzą przez walce wykańczające, których odległość jest ściśle uregulowana aby nadać zupełnie określoną grubość. Przy końcu tej operacji zawartość wilgoci wynosi poniżej 1%.

Podczas walcowania powstają dosyć często zapalenia się które jednak nie przedstawiają niebezpieczeństwa, jeżeli w sąsiedztwie niema żadnych materjałów wybuchowych prócz arkuszy w walcowaniu. Następnie arkusze zostają pocięte na wstęgi i ziarna, sposobem zwyczajnym, przesiane i zapakowane.

Często przeciwstawiano prochy nitroglicerynowe jako lepsze prochom nitrocelulozowym. W rzeczywistości jedne i drugie, zawierając nitrocelulozę, podlegają rozkładowi; nieraz już prochy nitroglicerynowe dawały

wypadki również niebezpieczne, które przypisywano prochom B.

Dokładniejsze zżelatynowanie i nieobecność rozpuszczalnika lotnego zapewnia balistytom większą stałość balistyczną; są one również silniejsze aniżeli prochy B; ale dodatnia ta strona jest zmniejszona przez właściwość dawania przy spalaniu temperatury wyższej o 800°, od temperatury spalania prochów B. Vieille wykazał że temperatura spalania jest czynnikiem decydującym przy wygryzaniu lufy broni. Dlatego balistyt ma własność niszczenia lufy cztery razy większą, aniżeli prochy B. Brak ten jest dość ważnym i wywołuje dążność do zmniejszenia zawartości nitrogliceryny poniżej 40%.

W prochach, w których środkiem żelatynującym jest nitrogliceryna, można zmniejszyć ilość tej ostatniej tylko zastępując ją innym rozpuszczalnikiem czynnym, jak dwunitrotoluol płynny. W ten sposób otrzymuje się prochy które choć nie są silniejsze, nie nagryzają broni i w wyrobie są równie łatwe jak sam balistyt.

ROZDZIAŁ IX.

Produkcja chemiczna materjałów kruszących. Nitrowanie związków serji aromatycznej.

Kwas pikrynowy.

Nitrowanie fenolu w środowisku mało skoncentrowanem. Kwas pikrynowy był wyrabiany jako barwnik wcześniej aniżeli jako eksplozyw; w większości fabryk wyrabia się go dziś w środowisku nitrującem, mało skoncentrowanem przy użyciu wielkiej nadwyżki kwasu azotowego. Było już zaznaczone powyżej, że fenol (kwas karbolowy) zmieszany bez zachowania specjalnych warunków z kwasem azotowym podlega daleko idącemu utlenieniu i zamianie mniej lub więcej całkowitej na smołę; jest więc rzeczą konieczną przed nitracją zabezpieczyć związek ten przeciwko temu rozkładowi. Otrzymać to można kilkoma sposobami.

Bez użycia kwasu siarkowego nitrować można w rozpuszczalniku nieczynnym (inertnym) np. w czterochlorku węgla. Metoda ta nie wyszła jeszcze z fazy prób laboratoryjnych, lecz ma tę zaletę, że nie potrzebuje kwasu siarkowego; jednak słabą jej stroną jest użycie rozpuszczalnika drogiego i bardzo lotnego.

Fenol zostaje rozpuszczony w czterochlorku i zmieszany przy odpowiednich warunkach z roztworem kwasu azotowego 36° w czterochlorku; w tych warunkach otrzymuje się mieszaninę trójnitro z dwunitrofenolem. W metodach fabrycznych nitrowanie poprzedza się zwykle sulfonowaniem fenolu w celu uchronienia go przed utlenieniem. Nitrowanie może być przeprowadzone zapomocą kwasu azotowego tylko lub też mieszaniny kwasu azotowego z azotanem sodu. W tym ostatnim wypadku unika się oddzielnego wyrobu kwasu azotowego, wykorzystując pozostały kwas siarkowy od sulfonacji, który działa podczas samej nitracji na azotan i daje kwas azotowy wolny. Co się tyczy kwasu azotowego, potrzebnego do rozpuszczenia azotanu, to otrzymuje się go z aparatów kondensacyjnych, które zatrzymują i utleniają tlenki azotu wydzielane podczas nitrowania. Jeżeli kwas azotowy musi być otrzymany z saletry, w takim razie metoda nitracji przy pomocy saletry jest bardziej ekonomiczna ze względu na mniejszą konsomację kwasu siarkowego.

Jak w jednym tak i w drugim wypadku nitrowaniu w roztworze rozcieńczonym towarzyszy utlenianie aż do kwasu szczawiowego i wydzielanie dużych ilości ciepła tak, że temperatura podnosi się do 115°, powodując destylację kwasu azotowego i wody.

Ilość całkowita monohydratu azotowego pod postacią kwasu lub par azotowych, odpędzana podczas reakcji równa się ilości kwasu zawartego w powstałym kwasie pikrynowym. Rekuperacja tych par odbywa się przez zbieranie ich w kanale-kolektorze, który je rozdziela w aparaty kondensacyjne jak chłodnice, rury Hardt'a ochładzane wodą, lub w szeregi rur ochładzanych po-

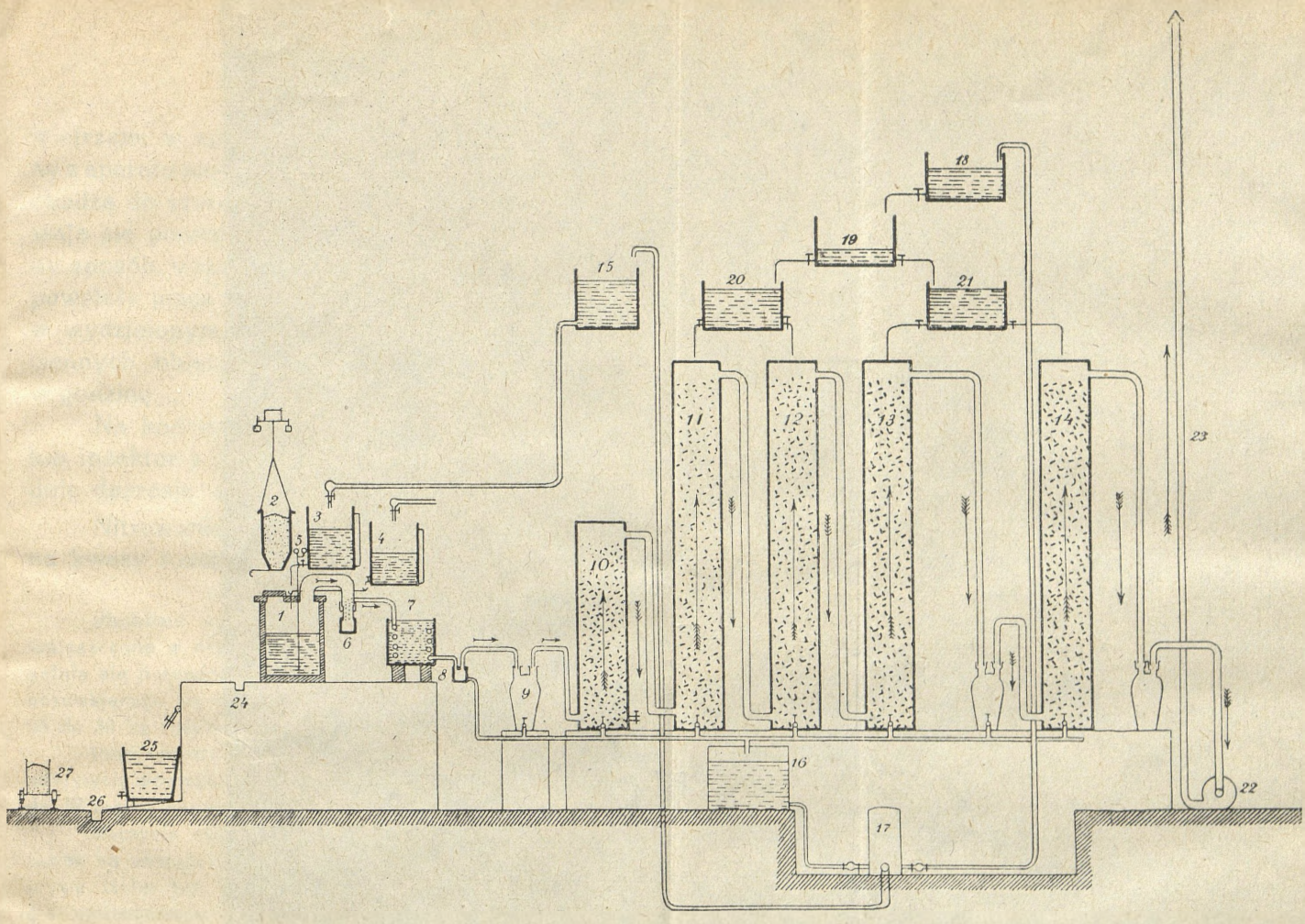


Fig. 18. — Instalacja do wyrobu kwasu pikrynowego przy użyciu saletry. (Rysynek tłumacza).

1. Aparat nitracyjny stały. Baterja złożona z ośmiu aparatów, złączona jest z pięcioma wieżami absorbcyjnemi. 2. Naczynie żelazne przesuwane na kółkach do ładowania saletry. 3. Miernik kamionkowy na kwas azotowy. 4. Miernik żelazny na sulfofenol. 5. Rury z parą i powietrzem ścieśnionem do mieszania. 6. Kolektor kamienny zbierający z całej baterji gazy nitrowe. 7. Chłodnica kamionkowa do kondensacji kwasu azotowego. 8. Kolektor na gazy. 9. Naczynie chłodzące. 10. Wieża do utleniania gazów nitrowych. 11, 12, 13, 14. Wieże kamionkowe absorbcyjne zraszane kwasem azotowym rozcieńczonym. 15. Rezerwuar na kwas azotowy otrzymany w wieżach absorbcyjnych. 16. Rezerwuar na kwas spływający z wież. 17. Przesyłacz automatyczny. 18, 19, 20, 21. Rezerwuary kamionkowe do rozlewania kwasu na wieżach. 22. Wentylator podtrzymujący krążenie gazu w baterji absorbcyjnej. 23. Komin wyciągowy. 24. Kanał ściekowy kwasu odpadkowego. 25. Kadź drewniana do mycia kwasu pikrynowego wodą. 26. Kanał ściekowy na wodę. 27. Wózek na szynach wywożący kwas pikrynowy do wirówek.

wietrzem; w aparatach tych zbiera się kwas wyparowany z aparatu nitrującego (Fig. 18). Niezatrzymane gazy przechodzą do szeregu kolumn kamionkowych, do których dostaje się powietrze i w których krąży woda w określony sposób, wzbogacając się stopniowo w kwas azotowy, powstały przez utlenienie tlenków azotowych i zawartych w wydzielonym gazie. Obrachowuje się 17 metrów sześciennych objętości kolumn na nitrację 100 kg fenolu w godzinę.

Na końcu szeregu kolumn znajduje się wentylator lub inżektor z powietrzem pod ciśnieniem, który powoduje depresję w kolumnach i daje krążenie gazów.

Nitrowanie odbywa się w naczyniach niewrażliwych na kwasy rozcieńczone.

Ruchome aparaty nitracyjne są to garnczki kamionkowe, umieszczone w drewnianej beczce bez dna, wolną przestrzeń wypełnia się betonem; całość jest umieszczona na platformie wózka, posuwającego się na szynach. W takim aparacie można nitrować 25 do 30 kg fenolu.

Inne aparaty są nieruchome i składają się z kadzi żeliwnych, pokrytych wewnątrz kafelkami, połączonemi zaprawą krzemianu sodu. W takich naczyniach nitrować można do 500 kg fenolu (fig. 18).

Naczynia nitracyjne ruchome posiadają w swej części górnej rowek na obwodzie, w który wchodzi kamionkowy hełm jako pokrywa. Hełm ten posiada liczne otwory do wlewania sulfofenolu, dla umieszczenia termometru i rurek szklanych do komprymowanego powietrza, powodującego mieszanie płynu. Hełm ten ma szeroki otwór z rowkiem na obwodzie, na którym, umieszcza się szeroką rurę kamionkową dla komunikacji z kanałem — kolektorem gazów. Rowki uszczelniające zalewa się kwasem odpadkowym od nitrowania.

Naczynia nieruchome są przykryte na $^2/_3$ swego otworu pokrywą złożoną z kilku płyt lawy wulkanicznej (volvic); część nieprzykryta otworu jest zamknięta ruchomą pokrywą aluminjową;

płyty lawowe posiadają cały szereg otworów do wlewania roztworu sulfofenolu, na termometry i na rurki powietrzne.

Nitrowanie saletrą sodową. W wypadkach nitrowania saletrą zaczyna się operację przez przygotowanie najpierw sulfofenolu (przy nitrowaniu kwasem wolnym również przechodzi się przez tę fazę), co odbywa się w kotle żeliwnym z mieszadłem przez zmieszanie trzech części kwasu siarkowego skoncentrowanego z jedną częścią fenolu, przyczem utrzymuje się temperaturę 100° przy dwugodzinnym trwaniu operacji.

Do naczynia nitracyjnego (fig. 18) ładuje się trzy części saletry i cztery części, w stosunku do wagi, fenolu kwasu azotowego 30° Bé. Przyczem należy uważać aby saletra całkowicie została zatopiona w kwasie, w przeciwnym razie sulfofenol, bezpośrednio padając na saletrę, powoduje reakcję burzliwą, mogącą wywołać wybuch.

Gdy już naczynie jest przygotowane należycie, zaczyna się wlewanie sulfofenolu; warunkiem nieodzownym jest dobre mieszanie płynu, ażeby należycie rozdzielić saletrę; mieszanie to musi być jednak prowadzone umiarkowanie, ażeby napróżno nie odpędzać kwasu azotowego. Dolewanie powinno być prowadzone w ten sposób, ażeby temperatura podnosiła się stopniowo i osiągnęła 115° przy końcu. Tworzy się w rzeczywistości dwunitrosulfofenol, który trójnitruje się tylko przy tej temperaturze. Ponieważ przejściowy ten związek jest bardzo rozpuszczalny, skutkiem czego pozostaje jako strata w płynie macierzystym, więc dla otrzymania dobrej wydajności należy jak najdłużej utrzymać tę temperaturę, przy której przetwarza się on w kwas pikrynowy. Dlatego też przy nitrowaniu w naczyniach stałych, gdzie cała masa jest większa i oziębianie następuje powolniej,

wydajność jest lepsza aniżeli w małych naczyniach ruchomych. W tych ostatnich utrzymuje się temperaturę przez wprowadzanie pary. Na zakończenie należy dobrze przedmuchać mieszaninę w celu niedopuszczenia do tworzenia się grudek kwasu pikrynowego, które są trudne do płukania, i w celu odpędzenia jak największej części pozostałago kwasu azotowego z roztworu macierzystego. Pozostawia się potem operację w spokoju na kilka godzin, aby kwas pikrynowy oddzielił się od płynu i zebrał na powierzchni. Przy użyciu naczyń ruchomych oddziela się w tym momencie cały wózek nitracyjny od baterji i podprowadza nowy dla nowej operacji. Po ustaniu, dodaje się pewną ilość wody, aby nie dopuścić do krystalizacji bisulfatu sodu, pochodzącego z rozkładu saletry przez kwas siarkowy; przez to dodanie pozostaje on w roztworze. Płyn macierzysty zostaje spuszczony do kanałów, prowadzących do zbiorników z przeszkodami.

Kwas pikrynowy, wydobyty z naczyń nitracyjnych i bardzo przesiąknięty płynem macierzystym, zostaje wypłukany w kadzi o podwójnym dnie dziurkowanym.

Woda od płukania zostaje skierowana do zbiorników z płynem macierzystym, który zostaje rozprowadzony do 25° Bé, koncentracji, przy której kwas pikrynowy jest najmniej rozpuszczalny; w ten sposób tworzą się znaczne osady kwasu w rezerwuarach.

Otrzymany kwas zostaje następnie wyżęty na wirówkach, wysuszony, przesiany i zapakowany w drewniane beczki.

Nitrowanie wolnym kwasem azotowym W tym razie ilość kwasu siarkowego zmniejsza się do dwóch trzecich w stosunku do wagi fenolu, jednak pod warun-

kiem że używany kwas azotowy posiada przynajmniej 35° Bé; jeżeli koncentracja ta jest niższą, należy powiększyć ilość kwasu siarkowego, w przeciwnym razie wydajność zmniejsza się, gdyż temperatura ostateczna nie dochodzi do 115°. Sposób prowadzenia operacji jest podobny do metody z saletrą.

Obydwie te metody przeprowadzone należycie mogą dać do 195% melinitu w stosunku do użytego fenolu. Rezultat ten można otrzymać pod warunkiem, że płyn macierzysty zawierać będzie mniej niż 10 gramów kwasu pikrynowego w litrze, który odzyskać można zamieniając dwunitrosulfofenol na trójnitro przez grzanie do 135°; rezultat ten otrzymać można przy zawartości poniżej 4% kwasu azotowego.

Kwas pikrynowy używany do celów wojskowych powinien zawierać kwasu mineralnego (H_2SO_4) poniżej $\frac{1}{15000}$, popiołu poniżej 0,20%, wilgoci poniżej 0,3% i różnica punktu topliwości może być mniejsza o 0°,3 od punktu topliwości ciała zupełnie czystego i nie zawierać wcale ołowiu. Należy tu przypomnieć, że ołów powinien być zupełnie wyłączony z aparatury kwasu pikrynowego,

Nitrowanie w środowisku skoncentrowanem. Jest to metoda zwykle używana przy nitrowaniu innych związków; różni się ona zasadniczo, koncentracją kwasów i aparaturą, od metody nitrowania kwasami rozcieńczonemi; obecnie do wyrobu kwasu pikrynowego jest mało używana. Aparatura jest bardziej skomplikowana, gdyż wymaga ochładzania wodą i ogrzewania parą; również konsomacja kwasów jest znacznie większa, lecz daje zato większą wydajność, dochodzącą nawet do 220%. Nitrowanie odbywa się w aparatach mechanicznych żeliwnych, wlewając mieszaninę nitrującą bardzo skoncen-

trowaną do sulfofenolu. Operacja składa się z dwóch faz: w pierwszej części wlewania mieszaniny należy utrzymać temperaturę poniżej 50°; potem pozwala się jej podnosić stopniowo do 80° i zakańcza się dolewanie przy 115°. Jeżeli operacja jest dobrze prowadzona, unika się znaczniejszego wydzielania gazów nitrowych, z tego powodu stawianie instalacji absorbcyjnej staje się zbędne. Można np. użyć 400 kg kwasu siarkowego na 100 fenolu i dodać następnie 800 kg. mieszaniny nitrującej o składzie:

H_2SO_4	58%
HNO_3	38
H_2O	4

Roztwór macierzysty zostaje następnie uwolniony od pozostałego kwasu azotowego (denitrowany) i skoncentrowany w aparatach z miskami kwarcowemi lub porcelanowemi.

Trójnitrotoluol.

(Trotyl albo tolit)

Wyrób. Można wykonać trójnitrację w jednej fazie wychodząc z toluolu; metoda ta jest najprostsza, gdyż upraszcza bardzo aparaturę; jest jednak niebezpieczna i wymaga mieszaniny nitrującej bardzo skoncentrowanej. Nitrując w dwóch fazach otrzymuje się najpierw dwu a potem trójnitro. Można również nitrować w trzech fazach, przyczem używa się mniej kwasów i mniej skoncentrowanych; metoda ta jest najbardziej racjonalna. Przygotowuje się stopniowo, dwu i trójnitrotoluol surowy, który następnie zostaje oczyszczony. A więc metoda ta składa się z czterech operacyj następujących po sobie. Wszystkie nitrowania odbywają się w nitra-

torach żeliwnych zwyczajnych, które były już powyżej opisane.

Dla otrzymania mononitrotoluolu ładuje się np. 1125 kg tolmolu do nitratora o pojemności 3500 litrów i wprowadza się 2600 kg mieszaniny nitrującej o składzie

30 — HNO_3
50 — H_2SO_4
20 — H_2O

Podczas wprowadzania mieszaniny utrzymuje się temperaturę pomiędzy 20° i 35°, potem podnosi się ją do 60° i utrzymuje się przez godzinę; przetłacza się następnie całą zawartość do rozdzielacza, gdzie po ustaniu się oddziela się mononitrotoluol od płynu macierzystego, zawierającego tylko ślady kwasu azotowego i nitrozwiązków; kwas odpadkowy zostaje przesłany do koncentracji bez uprzedniej denitracji. Wydajność wynosi 130—140% wagi toluolu. Na mieszaninę nitrującą dla tej fazy użyć można kwasu odpadkowego po dwunitracji, wzmacniając zawartość kwasu azotowego.

Mieszaninę dla dwunitracji otrzymuje się z kwasu odpadkowego po trójnitracji, wzmacniając go odpowiednio kwasem azotowym. Do nitratora poprzednich wymiarów wlewa się 7300 kg kwasu odpadkowego po trójnitracji i dodaje 700 kg kwasu azotowego 43° Bé, co nadaje skład przybliżenie następujący:

72 — H_2SO_4
10 — HNO_3
9 — H_2O
5 — N_2O_3
4 — trójnitro.

Wlewa się momonitro do mieszaniny, dopuszczając podniesienie temperatury do 90°; utrzymując tę temperaturę przez godzinę, poczem przetłacza się zawartość do rozdzielacza, gdzie dwunitro zostaje oddzielone. Wydajność, obliczając w stosunku do mono, wynosi 130%.

Płyn macierzysty zawiera 7 — 8% nitrozwiązków i 1% dwunitro. Jeżeli kwas ten nie jest użyty do mononitrowania, zostaje on zdenitrowany i skoncentrowany. Często podczas denitracji w kolumnach denitracyjnych wypełnionych, kwas odpadkowy daje osady zapychające, których można uniknąć przez usunięcie dwunitro

z kwasu, mieszając go z mononitrotoluolem, który zabiera nitrozwiązki; również można prowadzić drugą fazę w ten sposób że nitrując słabo otrzymuje się mało dwunitro, pozostawiając dużo mono. Mieszaninę tę trójnitruje się kwasem mocnym do trójnitro. W metodzie trójfazowej, opisywanej tu, tylko trzecia faza potrzebuje kwasu siarkowego dymiącego.

Dwunitro otrzymane z nitracji zapomocą kwasu odpadkowego trójnitracji, po wyjściu z rozdzielacza zawiera 10% trójnitro, które zostało wypłukane ze swego kwasu odpadkowego. Zostaje ono przesłane do specjalnego kotła, gdzie rozpuszcza się w kwasie siarkowym 100% w ilości równej swej wadze. Roztwór taki jest łatwiejszy do przesyłania rurami i mieszania, gdyż nie twardnieje przy temperaturze zwyczajnej, jest on następnie wprowadzony do nitratora, ogrzany do 60° poczem wlewa się do niego na 100 kg dwunitro 150 kg mieszaniny nitrującej, składu następującego:

49 — HNO_3
49 — H_2SO_4
1 — H_2O.

Podczas wlewania mieszaniny dopuszcza się podniesienie temperatury do 120° i utrzymuje się ją przez półtorej godziny. Oziębia się zawartość do 90° i dodaje pewną ilość wody ażeby doprowadzić kwas przybliżenie do 60° Bé, t. j. stopnia rozcieńczenia, który daje najmniej trójnitro w roztworze.

Można zastąpić rozcieńczenie wodą przez rozcieńczenie kwasem azotowym 43° Bé.

Zawartość nitratora zostaje przesłana do rozdzielacza, gdzie trójnitro oddziela się od swego roztworu macierzystego w stanie płynnym. Zostaje ono następnie wlane do kadzi drewnianych, zaopatrzonych w mieszadła drewniane i inżektory parowe, gdzie zachodzi oddzielenie od kwasu mineralnego przez mycie gorącą wodą; potem następuje suszenie w stanie płynnym przez przepuszczanie powietrza, poczem zostaje wylane na blachy gdzie twardnieje. Wydajność wynosi 105% w stosunku do dwunitro.

Otrzymany produkt surowy, po wysuszeniu, topi się przy 77 — 78°, gdy czysty produkt topi się przy 81°.

W takim stanie jest on już odpowiedni do ładowania pocisków po zmieszaniu go przez stopienie z in-

nemi materjałami kruszącemi; lecz jeżeli ma być użyty jako detonator, musi być oczyszczony tak, aby dawał punkt topliwości powyżej 80°.

Oczyszczanie. Zanieczyszczenia, zawarte w trójnitrotoluolu surowym są to: trójnitroasymetryczny związek, tworzący się ubocznie w małej ilości, i produkty utlenienia jak: trójnitrokrezol, kwas trójnitrobenzoesowy, zamieniony podczas mycia w trójnitrobenzol i trójnitrometan.

Można oczyszczać trójnitrotoluol albo metodą fizyczną przez krystalizację w odpowiednim rozpuszczalniku (alkoholu lub benzynie) lub metodą chemiczną przez zniszczenie zanieczyszczeń w ten sposób że trójnitro-symetrzyczne zostaje nienaruszone; takie oczyszczanie jest najprostrze i daje się wykonać zapomocą sulfitu w następujący sposób.

Trójnitro, otrzymane w stanie płynnym po myciu, zostaje przesłane do nowych kadzi, opatrzonych mieszadłami i wężownicami dla grzania i oziębiania, gdzie zostaje wymieszane z ilością wody równą własnej wadze. Trójnitro wlewa się w ten sposób, że krystalizuje się ono w bardzo drobnych kryształach. Kiedy temperatura dochodzi do 68°, dodaje się sulfitu w ilości 10% w stosunku do trójnitro; po ¼ godziny oziębia się szybko do 55° i filtruje się całą masę na filtrze próżniowym, myjąc kilkakrotnie na samym filtrze, poczem po wrzuceniu do kadzi ponownie zostaje roztopione i wymyte.

Trójnitro oczyszczone w ten sposób suszy się w stanie ciekłym, poczem wylewa i ostudza na blachach, nakoniec miele się.

Można znacznie podnieść punkt topliwości trójnitro surowego, poddając powolnej krzystalizacji jego dwunitro; oddziela się podczas tego procesu olej, składający się głównie z izomerów, nie dających trójnitro symetrycznego; olej ten bywa używany przy wyrobie balistytu.

Olej zostaje odsączony, a masa krystaliczna dwunitro rozpuszcza się w kwasie siarkowym 100% i dalsze nitrowanie dokonywa się jak było opisane powyżej.

W opisywanej metodzie fabrykacji, wszystkie produkty przejściowe znajdują się w stanie płynnym, co znacznie uproszcza wszystkie operacje, lecz przedstawia też i złe strony z punktu widzenia bezpieczeństwa, gdyż przewodniki surowe pełne eksplozywu stanowią drogi komunikacji dla przerzucania się eksplozji z pracowni lub wewnątrz niej. Dlatego najlepiej wykonywa się wszystkie operacje w jednym aparacie, unikając jednej z faz; pod koniec trójnitracji produkt zostaje zestalony w aparacie w formie drobnych kryształków przez dodanie zimnego kwasu i wydalony z aparatu w formie masy ziarnistej, która zostaje następnie oczyszczona.

Najczęściej wymagany jest punkt topliwości powyżej 80°, oprócz tego trójnitro powinno być dostatecznie wymyte aby nie posiadać reakcji alkalicznej ani kwaśnej. Przy wprowadzeniu w użycie tego eksplozywu, uważano jako jego wielką zaletę własność, że nie oddziaływa on na metale; w rzeczywistości jednak trójnitro nieoczyszczone lub przesiąknięte kwasem azotowym rozcieńczonym lub rozcieńczonym płynem macierzystym oddziaływa na ołów i daje sól organiczną, która zapala się łatwo od potarcia w stanie suchym lub nawet wybucha od nagrzania. Żelazo daje odpowiednie sole mniej wrażliwe; sól wytworzona przez aluminium, nie będąc zupełnie niewrażliwą, jest jednak mało niebezpieczną.

Trójnitroksylol.

(Ksylit).

Wyrób. Trójnitroksylol wyrabia się również w trzech fazach jak trójnitoluol. Mononitrowanie ksylolu odbywa się w ten sam sposób jak przy benzynie ksylolowej, opisane powyżej z powodu nitrowania nafty, zawierającej węglowodory aromatyczne.

Dwunitrowanie odbywa się, poddając mononitro działaniu kwasu odpadkowego od trójnitracji, wzmocnionego przez 67 kg kwasu azotowego 43° Bé na 100 kg mononitro. Wprowadza się mieszaninę nitrującą do mononitro, utrzymując temperaturę 50°—55°, poczem podnosi się do 60° i utrzymuje tę temperaturę jedną godzinę, następnie rozdziela się dwa płyny, przyczem zwykle używa się kwas odpadkowy do mononitrowania ksylolu. Trójnitrowanie wymaga pewnych ostrożności; jeżeli mieszanie jest niedokładne lub użyty został duży nadmiar kwasu azotowego, tworzy się w obydwóch wypadkach smoła.

Aby tego uniknąć rozpuszcza się w nitratorze dwunitro w kwasie siarczanym 66° Bé biorąc 180 części kwasu na 100 dwunitro (metoda Murdour); wlewa się następnie przy 70 — 75° 110 części mieszaniny przygotowanej z $^2/_3$ kwasu siarkowego 66° Bé i $^1/_3$ kwasu azotowego 93%.

Kiedy wlewanie jest skończone podnosi się temperaturę do 90° i utrzymuje się ją przez godzinę; oziębia się następnie mieszając wciąż i wylewa wszystko na filtr, który oddziela trójnitroksylol krystaliczny od płynu macierzystego. Myje się kryształy wodą na filtrze, aby usunąć możliwie najdokładniej pozostały kwas, po wtórnie poddaje się myciu wodą gorącą w kadzi drewnianej z mieszadłem; nakoniec odsącza się i suszy.

Wychodząc z ksylolu surowego lub mononitroksylolu, otrzymanego przez nitrowanie bezpośrednie nafty,

otrzymuje się tą metodą trójnitro o punkcie topliwości pomiędzy 155 i 160°, składające się z mieszaniny trójnitro meta, para i dwunitro orto. Koncentracja kwasu jest niedostateczna aby trójnitrować ortoxylol.

Można otrzymany produkt oczyścić odpowiednim rozpuszczalnikiem jak np. solwent naftą lub alkoholem. Jeżeli przeprowadzić nitrowanie przy 110°, trójnitro otrzymuje się w formie wyraźnie krystalicznej tak, że przez zwyczajne odsączenie zapomocą pary można usunąć zanieczyszczenie smołowe. Można wreszcie najlepiej rozdzielić izomery ksylolu przez sulfonowanie i trójnitrować metoksylol; w ten sposób otrzymuje się trójnitro prawie czyste.

Stopień czystości trójnitroksylolu technicznego można określić po punkcie topliwości i po procencie części rozpuszczalnych w odpowiednim rozpuszczalniku, np. alkoholu, w którym meta-trójnitro jest 15 razy mniej rozpuszczalny aniżeli izomer para.

Można również w celu określenia stopnia czystości wykorzystać działanie siarczanu sodu, który niszczy trójnitro-para nim zacznie oddziaływać na trójnitro meta i dwunitro.

Nitronaftaliny.

Wyrób. Nitrowanie naftaliny nie przedstawia żadnych trudności; można mononitrować naftalinę saletrą sodową lub słabą mieszaniną nitrującą w kadziach drewnianych lub żelaznych wyołowionych. Jeżeli nitrowanie zostaje doprowadzone do dwunitro, można użyć jego kwasu odpadkowego do mononitrowania.

Używa się np. 1575 kg płynu macierzystego i wzmacnia 575 kilogramami kwasu azotowego 40° B. i wprowadza do tej mieszaniny małemi porcjami 640 kg naftaliny w proszku, utrzymując temperaturę 35 — 40°.

Następnie ogrzewa się przez godzinę do 55°. Otrzymuje się w ten sposób z czystej naftaliny mononitronaftalinę o punkcie topliwości 53 — 54°.

Dwunitrację przeprowadza się poddając 100 kg mono działaniu kwasu zawierającego 170 kg kwasu siarkowego 72% i 85 kg kwa-

su azotowego 40° B. Dodaje się mono do mieszaniny utrzymując temperaturę 40°, poczem nagrzewa się pół godziny do 55°; punkt topliwości otrzymanego dwunitro waha się pomiędzy 118° i 135; 100 kg naftaliny w tych warunkach daje 130 kg mononitro i 153 kg dwunitro.

Nakoniec, przez działanie na mononitro mieszaniny skoncentrowanej otrzymać można mieszaninę trójnitro i czteronitronaftaliny.

Dwunitrofenol.

Wyrób. Dwunitrofenol otrzymuje się technicznie z chlorobenzolu lub fenofu.

W pierwszym sposobie dwunitruje się najpierw chlorobenzol. Operacja ta odbywa się w dwóch fazach

Przy mononitracji wprowadza się do 100 kg chlorobenzolu mieszaninę nitrującą, złożoną z 89 kg kwasu azotowego 43° B i 133 kg kwasu siarkowego 66° B, utrzymując temperaturę 40—50°, poczem grzeje się przez jedną godzinę do 60°; po odcedzeniu płynu macierzystego otrzymuje się 140 kg mononitro jako mieszaninę orto i para, przyczem para krystalizuje po ochłodzeniu. Dla dwunitrowania wlewa się do produktu surowego pierwszej operacji mieszaninę złożoną z 75 kg kwasu azotowego 48° B i 220 kg kwasu siarkowego 66° B, utrzymując temperaturę do 60 — 70°, następnie grzeje się jeszcze godzinę do 95°; po odcedzeniu i przemyciu otrzymuje się 172 kg dwunitrochlorbenzolu, topiącego się przy 46°; płyn macierzysty drugiej fazy nitrowania zostaje wzmocniony 89 kg kwasu azotowego 45° B i użyty do mononitrowania. Dwunitrochlorbenzol jest łatwo zamieniony przy 100 lub 105° przez działanie ługu sodowego 40° B na dwunitrofenolat sodu, który następnie jest strącony jako dwunitrofenol zapomocą kwasu siarkowego 50° B.

W drugiej metodzie, w której wychodzi się z fenolu, osłabia się działanie nitracyjne, rozcieńczając fenol ciałem nieczynnym np. wodą.

W tym celu do naczynia kamionkowego, podobnie urządzonego jak dla kwasu pikrynowego i połączonego z baterją dla absorpcji i utleniania gazów nitracyjnych, wprowadza się 155 kg kwasu

azotowego 23° B i wlewa do niego emulsję 10 kg fenolu w 55 litrach wody mieszając energicznie powietrzem całą masę; temperatura podnosi się do 90° i utrzymuje się przez wdmuchiwanie powietrza, poczem opada do 70°. Cała operacja trwa półtorej godziny; syfonuje się następnie płyn, który zostaje przesłany do baterji dla rekuperacji kwasu azotowego; kwas ten zostaje wzbogacony w kwas azotowy, poczem znowu używa się go do nitrowania.

Otrzymany dwunitrofenol jest dokładnie wymyty.

Niebezpieczeństwo dwunitrofenolu. Ciało to posiada własności trujące w wysokim stopniu; jeżeli osłabiony organizm jest niezdolny usunąć je, powoduje ono utlenianie fizjologiczne, wywołując gorączkę, a nawet śmierć z wszelkiemi oznakami ataku uremicznego; personel zajęty przy tej fabrykacji musi być dobrany starannie i uchroniony od wdychania pyłu i wogóle bezpośredniego kontaktu przez odpowiednie zabezpieczenia, jak maski, rękawiczki, ubrania robocze z zawiązanemi rękawami przy dłoni i stopie. Po robocie ubranie i bielizna powinny być zmienione i całe ciało starannie zmyte.

Mieszaniny eksplozywów.

Użycie tych mieszanin. Dwunitrofenol, który jest eksplozywem słabszym od kwasu pikrynowego i trójnitrotoluolu, służy w mieszaninie z kwasem pikrynowym do obniżenia punktu topliwości tego ciała.

Użycie tych mieszanin o punkcie topliwości około 70 i 80° stopni jest bardzo częste w przemyśle eksplozywów; w ten sposób otrzymuje się ciała, dające się łatwo ładować w stanie płynnym do pocisków i które nie będąc ciałami prostemi, zestalają się stopniowo bez niedogodnej krystalizacji i dają przez kurczenie się w środku i w części górnej masy wklęśnięcia, a więc

własnie w tym miejscu, gdzie powinno być wycięte wyżłobienie, przeznaczone do napełnienia innym eksplozywem o drobnych kryształach, służącym jako ładunek detonujący Stosunek ilościowy składników musi być tak dobrany, ażeby podczas zestalenia się nie było wydzielania jednego ze składników; oprócz tego mieszanina nie powinna dawać pęknięć ani też dawać przez „wypocenie“ części płynnych, mogących przenikać i mieszać się z eksplozywem inicjującym, który w tych warunkach nie dawałby detonacji.

Dużo było proponowanych i stosowanych formuł; jedne są o dwóch składnikach jak np. kwas pikrynowy i dwunitrofenol lub kwas pikrynowy i trójnitrotoluol, inne zawierają trzy składniki: kwas pikrynowy, trójnitrokresol i trójnitrotoluol; jednak stosowanie trzech składników prowadzi zwykle do „wypocenia się“ mieszaniny. Zwykle składniki te, przeznaczone do zmieszania, są wyrabiane oddzielnie. Wszakże robione są też próby w kierunku otrzymywania tych mieszanin przez odpowiednią nitrację; jednak metody te, choć wydają się na pierwszy rzut oka proste, są w rzeczywistości trudne i dają mieszaniny o składzie niejednakowym; były one stosowane przedewszystkiem dla otrzymywania mieszaniny dwu i trójnitrofenolu przez nitrowanie niekompletne i powolne.

ROZDZIAŁ X.

Organizacja fabryki eksplozywów.

Warunki pracy. — Fabryki eksplozywów figurują w pierwszym szeregu fabryk niebezpiecznych i szkodliwych dla zdrowia; dlatego we wszystkich krajach poddawane są zatwierdzeniu władz administracyjnych zasady ich budowy, wybór miejsca i ich urządzenia instalacyjne. Wogóle miejsca tych wytwórni muszą być oddalone od większych skupień ludności, o tyle jednak żeby nie utrudniać aprowizacji i zamieszkania robotników; są one zawsze połączone z koleją żelazną przez odnogę i włączone do rejonowej ogólnej sieci elektrycznej; wytwórnie takie powinny zawsze mieć w swojem rozporządzeniu wielkie ilości wody i nie napotykać trudności przy wydalaniu odpływów ściekowych.

W wytwórniach tych oddziały zaliczone do służby ogólnej (budynki administracyjne, warsztaty reperacyjne, ogrzewanie, stacja ratunkowa) i wytwórnie niektórych produktów pomocniczych (naprzykład kwas azotowy) nie podlegają żadnej specjalnej organizacji; co się tyczy fabrykacji samych eksplozywów, są one ześrodkowane w oddzielnych skupieniach; każde skupienie powinno

odpowiadać tylko jednemu typowi fabrykacji, i właśnie w części tej są zastosowane przepisy specjalne, wynikające z własności produktów, będących przedmiotem fabrykacji.

Niebezpieczeństwo.—Dwa niebezpieczeństwa stanowią ciągłą groźbę: pożar i wybuch. Ciągle należy się obawiać jednego i drugiego; w zależności od natury samego produktu i pracy, jakiej zostaje on poddany, należy się przygotowywać przeciwko jednemu lub drugiemu; a więc przy prochu czarnym od chwili zmieszania trzech składników siarki, saletry i węgla, każdy rozkład przekształca się w wybuch. To samo niebezpieczeństwo jest z dynamitami.

Z prochami nitrocelulozowemi jest inaczej: rozkład samoistny rozszerza się w całej masie i zapalenie zamienia się w pożar gwałtowny, ale krótko trwający i który nie przechodzi w wybuch, chyba, że gazy wytworzone nie mogą ujść dostatecznie szybko.

Przy materjałach wybuchowych niebezpieczeństwem najczęstszem jest pożar; lecz w czasie, kiedy pożar rozszerza się na wielkie masy, których temperatura podnosi się znacznie zanim obejmie je płomień, rozkład, wynikający z tego, kończy się wybuchem. Prawie wszystkie pożary fabryk materjałów kruszących kończą się wybuchami, które ze względu na duże masy, wchodzące w grę, powodują prawdziwe katastrofy.

Środki bezpieczeństwa.—Stopień niebezpieczeństwa danego budynku zależy od rodzaju przeróbki eksplozywu. Stąd wynikają trzy rodzaje budynków: 1^0 pracownie, w których odbywa się wyrób; 2^0 składy, w których materjał zostaje czasowo przechowywany przy przejściu z jednego warsztatu do drugiego i 3^0 składy, gdzie są

magazynowane eksplozywy wykończone i opakowane ostatecznie.

Stosują się dwa ograniczenia tyczące się ilości ładunku i odległości pomiędzy budynkami.

Ilości eksplozywów w pracowniach powinny być ograniczone do ilości jednorazowej przeróbki przy normalnym ruchu pracy i odpowiedniej ilości materjału do przeróbki. Ilości te powinny być ograniczone do pewnego minimum i odświeżane przez częsty dowóz i wywóz do składów przejściowych. W składach tych ilości złożonego materjału nie powinny przekraczać 10 tonn.

Składy zaś główne mogą zawierać wiele setek tonn.

Pracownie i składy przejściowe powinny być oddalone od siebie przynajmniej o 40 metrów. Jeżeli istnieje większe niebezpieczeństwo, należy budynki te oddzielić wałami, przyczem górna część ich powinna składać się z ziemi miałkiej bez kamieni, żeby nie dawały odłamków w razie wybuchu; albo budować budynki w ten sposób, żeby składały się z trzech mocnych ścian i jednej lekkiej, przez co wybuchowi nadaje się pewien określony kierunek, przeciwko któremu ustawia się zasłony najczęściej betonowe.

Składy centralne ze względu na zawierane ilości eksplozywów przedstawiają duże niebezpieczeństwo w razie wybuchu.

Przyjmuje się, że wybuch tworzy falę, na powierzchni której zostaje rozłożona energja eksplozywu: wynika z tego, że na określonej odległości skutek mechaniczny, spowodowany przez wybuch, jest proporcjonalny do potęgi kwadratu wagi masy wybuchającej. Odległość więc na jakiej należy rozmieszczać składy aby uniknąć określonych skutków wynika z formuły $d = K\sqrt{P}$, w której d jest odległością obliczoną w metrach, P wagą ładunku w kilogramach i K współczynnikiem zależnym od natury eksplozywu i skutków, jakich należy uniknąć. W wypadku zwykłego nitro-eksplozywu, o ile chodzi o usunięcie skutków wybuchu pomiędzy dwoma składami, należy nadać K wartość 0,3. Jeżeli

chodzi o uniknięcię wszelkich skutków mechanicznych eksplozji, należy K przyjąć jako 10; w tym wypadku dla prochu czarnego obniżyć można współczynnik ten do 5.

Zastosowanie obwałowania, które powinno dosięgać wysokości budynku, pozwala zmniejszyć znacznie te odległości. Obsadzenie terenu drzewami lub żywopłotami stanowi dużą przeszkodę dla rozchodzenia się fali wybuchu. Przy wyborze drzew należy unikać drzew iglastych jako nadających się do łatwego przenoszenia ognia.

Znaczenie odległości zostaje zmniejszone, jeżeli pomiędzy budynkami znajdują się ładunki, które mogą służyć do przenoszenia pożaru lub wybuchu; dlatego też należy bezwzględnie nie dopuścić do gromadzenia się materjałów pomiędzy budynkami.

Budynki narażone specjalnie na możliwość pożaru należy budować z materjałów niepalnych (żelazo, żelazobeton, mur) lub małopalnych (drzewo impregnowane przeciw pożarowi, tektura azbestowa, cegły z korka tartego zmieszanego z materjałem ognioodpornym). Należy również unikać gromadzenia się kurzu, tłustych szmat, tarć nienormalnych i skrzypienia w mechanizmach. Podłogi należy zachowywać w stanie wilgotnym i czystym.

Budynki, wystawione na możliwość wybuchu, a przynajmniej ich części najbardziej zagrożone i które nie powinny opierać się ciśnieniu, powinny być zbudowane z materjału łatwo kruszącego się: a więc drzewa, zasłony z tektury azbestowej lub cegieł korkowych. Tarcie żelaza o żelazo powinno być bezwarunkowo usunięte.

We wszystkich instalacjach należy zaprowadzić dostateczne przerwy, podczas których uskutecznia się

dokładne oczyszczanie i sprawdzenie dokładności mechanizmów.

Największą gwarancją w wytwórniach materjałów wybuchowych jest racjonalna budowa pracowni i ich urządzeń, następnie dokładność prowadzenia produkcji, poddanej ciągłemu doskonaleniu, opartemu na codziennych i systematycznych obserwacjach.

Żadne środki bezpieczeństwa nie powinny być zaniedbywane pod pretekstem oszczędnościowym, gdyż wypadki tem powodowane są nieproporcjonalnie kosztowniejsze. Jeżeli pod tym względem fabryka eksplozywów powinna stać na wysokim stopniu udoskonalenia, to udoskonalenia te powinny być wprowadzone po dokładnem przestudjowaniu ich rzeczywistej wartości ze względu na poważne konsekwencje.

Jest ogólną tendencją produkcji nowoczesnej grupować fabrykacje podobne w wielkich a nielicznych pracowniach, aby w ten sposób zmniejszyć wydatki na robociznę.

Tendencja taka w prochowni jest o tyle dopuszczalna, o ile możliwe jest przeciwdziałanie pożarowi.

Instalacje elektryczne, będące dziś w ogólnem zastosowaniu dla oświetlenia i siły motorycznej, powinny być tak urządzone, żeby była wykluczona możliwość powstawania iskier i połączeń nieprawidłowych w budynku; należy przedewszystkiem unikać przenikania pyłu do oddziału motorowego. W magazynach zaś, oświetlenie elektryczne lub inne jest bezwarunkowo niedopuszczalne, wszelkie prace powinny być tam uskuteczniane przy świetle dziennem.

Ważnym powodem wypadków może być piorun, dlatego wszystkie większe masy żelaza powinny być po-

łączone z ziemią, a same budynki opatrzone piorunochronami najlepiej typu Melsens'a.

Środki przeciwpożarowe. W wytwórni dobrze zorganizowanej wszelki wypadek zostaje powstrzymany w przeciągu kilku sekund; akcja ratunkowa powinna być przedsiębrana natychmiast przez personel wyćwiczony przy pomocy środków nawet najbardziej pierwotnych, jako to wiader wody i mokrych szmat. Budynki narażone na możliwość pożaru powinny być otoczone hydrantami zasilanemi rezerwuarami, znajdującemi się poza terenem działania wybuchu. Hydranty te powinny posiadać stale węże, aby w każdej chwili momentalnie mogły być wprowadzone w użycie przeciwko pożarowi.

Jednocześnie z wprowadzeniem w ruch miejscowych środków przeciwpożarowych należy sygnalizować alarm; w tym celu powinna być zaprowadzona sygnalizacja telefoniczna na całej peryferji fabrycznej dla powiadomienia odpowiednich organów o miejscu i rozmiarach wypadku; oprócz tego wprowadza się w działanie syreny, które rodzajem sygnału powiadamiają o sekcji, w której wynikł pożar i gdzie należy posłać narzędzia pożarnicze.

Należy przestrzegać największego spokoju podczas organizacji pomocy. Na miejscu pożaru należy utrzymać tylko najniezbędniejszy personel; reszta personelu powinna wytężyć uwagę przy doglądaniu operacji, będących w biegu i baczyć czy pożar nie przenosi się na ich własne budynki.

Używane zwykle pompy ratownicze są poruszane ręcznie lub za pomocą motorów benzynowych i przenoszone na wózkach, wagonikach lub na samochodach

Personel ratowniczy powinien być dobrany starannie i utrzymywany zawsze w pogotowiu.

Personel. — Personel fabryki eksplozywów powinien być należycie wyspecjalizowany, nie w tem znaczeniu, że musi on wykonywać prace, wymagające długiego przygotowania, lecz powinien on posiadać tę zdolność, którą nabywa się przez praktykę; ruchy ostrożne są dla nich rzeczą przyzwyczajenia, a akcja ratownicza w samym początku wypadku powinna być prawdziwym odruchem

Środki ostrożności. — Nie wolno jest palić w zakładzie i nawet nie należy dopuścić do przynoszenia żadnych przedmiotów do palenia; aby przeprowadzić to postanowienie należy robić rewizję osobistą nietylko przy wejściu lecz również przy wyjściu.

Robotnik powinien posiadać ubranie specjalnie niepalne, gdy jest narażony na możliwość zapalenia się, lub grube ubranie wełniane, jeżeli jest możliwość obryzgania kwasem. We wszystkich pracowniach, gdzie się ma do czynienia z eksplozywami w stanie suchym, robotnik powinien zmieniać obuwie. Najczęściej należy wydawać dwie pary trepów, jedną dla użycia wewnętrznego, drugą zaś dla zewnętrznego.

Jeżeli pracownik jest narażony na zetknięcie się z produktami trującemi należy mu dać okulary i maski oddechowe.

Przy niektórych fabrykacjach specjalnie szkodliwych, jak np. przy dwunitrofenolu, przy których ubranie staje się zdolne do zapalenia się, jak np. przy wyrobie chloranu, robotnik powinien po robocie zmienić ubranie i obmyć całe ciało.

Przeprowadzenie tych zasad wymaga aby personel fabryczny, lub przynajmniej znaczna jego część była stałą.

Warsztat reperacyjny. Dokładne zasady, które kierują budową aparatury, wymagają również w każdej fabryce specjalnego warsztatu reperacyjnego, zabezpieczającego utrzymanie jej w należytym stanie i według wymagań produkcji.

Personel tego warsztatu powinien składać się z ludzi zdolnych skontrolować ruch danego aparatu i w każdym czasie doprowadzić go do porządku.

Robotników należy opłacać dobrze, aby mieć pełne prawo wymagać od nich wytężonej uwagi i staranności; wartość surowców używanych w produkcji stanowi największą część kosztów produkcii; robocizna natomiast stanowi tylko drobną część. Dlatego ulepszenie metody sprowadzającej powiększenie wydajności zmniejsza więcej koszta produkcji, aniżeli zmniejszenie personelu.

Laboratorjum. Rozumowanie powyższe uwidocznia ważność laboratorjum w wytwórniach eksplozywów, gdyż właśnie przez stałą kontrolę wszystkich faz produkcji, utrzymać można należytą wydajność; również należy poddać kontroli surowce wchodzące do produkcji. Skończony ostateczny produkt powinien być poddany odpowiednim próbom czy odpowiada wymaganym warunkom.

Laboratorjum odgrywa również dużą rolę w utrzymaniu bezpieczeństwa zakładu. W rzeczywistości zdobyta praktyka bezpieczeństwa wypływa w obserwowania przyczyn poprzednich wypadków. Ażeby wyciągnąć odpowiednie nauki z wypadku, należy przeprowadzić

szereg prób, które mogą być dokonane tylko przez ludzi obeznanych z metodami naukowemi.

Zresztą, podczas tej wojny przemysł chemiczny a specjalnie fabrykacja ekspozywów tyle zawdzięczają twórczej pracy badawczej i laboratorjum, że pożyteczność ich, nie jest już dziś przez nikogo zaprzeczana.

Zakończenie.

Zgodnie z naszem założeniem w przedmowie ograniczyliśmy się do dania krótkiego rysu produkcji eksplozywów. Mamy jednak nadzieję, że udało nam się przedstawić całą ich złożoność. Przemysł ten wymaga współdziałania odbiorcy z wytwórcą; współpraca ta może stać się płodną przez przenikanie się wzajemne: artylerzysta, inżynier artylerji i prochowni powinni znać się wzajemnie, aby móc wspólnie pokonać trudności.

Lecz zadanie personelu powinno być jeszcze bardziej czynne: podczas tej strasznej wojny, która nie tak dawno została zakończona, podczas tych walk ekonomicznych, które faktycznie przedłużają wojnę podczas pokoju, wszystkie zasoby i wszystkie siły działające były wykorzystane i obecnie powinny być przygotowane aby zabezpieczyć zwycięstwo w przyszłości.

Przemysł materjałów wybuchowych był podczas wojny poparty przez wszystkie inne gałęzie przemysłu, przez pomoc personalną i materjalną. Wykorzystując wiedzę chemiczną personelu przemysłowego, udało się stworzyć potężne wytwórnie materjałów wybuchowych w przeciągu kilku miesięcy i opracować metody fabryczne, które były znane tylko z prac laboratoryjnych.

Jest więc w dalszym ciągu koniecznem odnowienie personelu chemicznego w wytwórniach państwowych, przez powoływanie nowych, młodych sił fachowych na stałe lub na praktykę na pewien określony czas.

Tylko przez ten wielki rozmach przemysłu wojennego państwowego udało się wypełnić wielkie zadanie wojenne, przemysł ten stał się faktycznie przemysłem całego narodu.

WYTWÓRCZOŚĆ I SPOŻYCIE MATERJAŁÓW WYBUCHOWYCH W POLSCE.

Wytwórczość i spożycie materjałów wybuchowych w Polsce.

Materjały wybuchowe odgrywają poważną rolę w przemyśle górniczym, jako środek kruszący przy wydobywaniu węgla, rud i kamienia. Dlatego też w krajach o rozwiniętym przemyśle górniczym istnieje zarazem przemysł materjałów wybuchowych.

W zaborze rosyjskim przemysł ten ograniczał się tylko do niewielkiej produkcji prochu czarnego w fabryce Ogrodzienieckiej, w okolicy Częstochowy, i do wyrobu miedziankitu *) (chloranu) w fabryce „Radocha" pod Sosnowcem. Ogromna większość materjałów górniczych była sprowadzana z Niemiec.

Krakowskie zagłębie węglowe otrzymywało materjały wybuchowe z Austrji i Niemiec.

Jedynie Górny Śląsk, należąc do państwa niemieckiego, posiadał swój przemysł materjałów wybuchowych na terenie zagłębia węglowego w postaci 7-miu fabryk. Fabryki te były własnością trzech ugrupowań przemysłowych niemieckich: A. G. Lignose, które posiadało 6 fabryk w Niemczech i 4 na Górnym Śląsku.

---

*) Miedziankit jest wynalazkiem polaka, inż. Łaszczyńskiego, był stosowany pierwotnie przy eksploatacji rud miedzi.

Z tych ostatnich 3 leżą obecnie po stronie polskiej, jedna zaś pozostała w Niemczech (w Kruppamühle). Towarzystwo Kopalń ks. na Pszczynie posiadało 2 fabryki, znajdujące się obecnie po stronie polskiej, jedna z nich chloranowa jest zdemontowaną. Obecnie fabryki Towarzystwa Lignoza po stronie polskiej tworzą formalnie oddzielne ugrupowanie przemysłowe jako spółka Lignoza. Towarzystwo Pszczyńskie należy w większości do przemysłowców śląskich. Oprócz tego Towarzystwo Heyden posiada w Kostuchnie fabrykę chloranu, obecnie nieczynną.

Po powstaniu niepodległego państwa polskiego zaczęły powstawać fabryki materjałów wybuchowych wojennych, mające pracować dla Ministerstwa Spraw Wojskowych.

Grupa przemysłowców, która powołała do życia Zakłady Amunicyjne „Pocisk", utworzyła Tow. Akc. polskich Zakładów Chemicznych „Nitrat". Towarzystwo to stawiało sobie pierwotnie bardzo szeroki program fabrykacyjny, gdyż miało wyrabiać wszystkie najważniejsze materjały wybuchowe: proch czarny, proch bezdymny B, balistyt i trotyl. Metod fabrykacyjnych i aparatury miało dostarczyć Towarzystwo „Societa Italiana Prodotti Esplodenti". Jednak, wobec trudności finansowych, wywołanych spadkiem waluty polskiej, zrealizowana została dotąd tylko produkcja trotylu w Niewiadowie pod Tomaszowem. Powstała tam wytwórnia z zupełnie nowoczesnemi urządzeniami nitracyjnemi. Metoda nitracji stosowana w „Nitracie" odznacza się prostotą, a otrzymywany produkt posiada wysoki punkt topliwości. Fabryka ta jest czynną od kwietnia 1924 r.

Drugą fabryką, pracującą dla wojska, jest wytwórnia prochu bezdymnego przy „Sochaczewskiej Fabryce Sztucznego Jedwabiu". Powstała ona przy dużym udziale rządu.

Trzecią i największą fabryką jest „Wojskowa Wytwórnia Prochu" w Zagożdżonie pod Radomiem. Jest to fabryka rządowa, prowadzona przez „Centralny Zarząd Wytwórni Wojskowych. Położona w lasach puszczy Kozienickiej, przedstawia wielki kompleks zabudowań fabrycznych, przeznaczonych dla wyrobu najrozmaitszych wojennych materjałów wybuchowych.

Produkcja wszystkich tych fabryk powinna zaspokoić zapotrzebowanie naszego wojska na materjały wybuchowe i uniezależnić nas od wwozu z zagranicy. Oprócz tego, fabryki powyższe wyspecjalizują fachowców w tej nowej dziedzinie przemysłu w Polsce.

Rozwój przemysłu materjałów wybuchowych jest uzależniony od ogólnego rozwoju wytwórczości chemicznej w kraju, gdyż potrzebuje on całego szeregu produktów, jako to kwasów nieorganicznych i związków organicznych.

Przyłączone do Polski ziemie śląskie z ich niewyczerpanemi skarbami kopalnemi i przemysłowemi zabezpieczają nam dostawy tych wszystkich produktów i surowców.

Istniejący tam olbrzymi przemysł kwasu siarkowego dostarczyć może około 200,000 tonn kwasu, zaś „Państwowe Zakłady" w Chorzowie wytwarzają około 10,000 tonn azotu związanego. Zakłady destylacyjne smoły węglowej w Hajdukach, największe na kontynencie Europy, wyprodukować mogą wszystkie związki aromatyczne potrzebne do materjałów kruszących.

Małopolski przemysł naftowy, przy odpowiedniej przeróbce nafty również dostarczyć może węglowodorów aromatycznych dla materjałów kruszących. Z powyższego wynika, że przemysł środków wybuchowych ma w kraju wszystkie warunki rozwoju.

Podczas pokoju, największym odbiorcą środków kruszących jest bezsprzecznie górnictwo, a w pierwszej linji kopalnie węgla kamiennego.

Zużycie materjałów wybuchowych przy wydobywaniu węgla przyjmuje się przeciętnie 0,2 kg na tonnę

Biorąc pod uwagę tę normę, obliczyć można ilość potrzebnych materjałów wybuchowych w Polsce.

Przeciętna roczna produkcja węgla w Polsce wynosi:

1.	Górny Śląsk	32,000,000	tonn rocznie,
2.	Kongresówka	7,000,000	„ „
3.	Małopolska.	2,000,000	„ „
	Razem . .	41,000,000	tonn rocznie.

Te ilości węgla potrzebują łącznie 8,200 tonn eksplozywów rocznie.

Obliczenia powyższe są potwierdzone przez dane statystyczne Ministerstwo Przemysłu i Handlu.

Zużycie ogólne materjałów wybuchowych Rzeczypospolitej Polskiej w r. 1923 (w zakładach górniczych).

Lp.	Zagłębia i okręgi górnicze	Środki zapalnicze i detonujące			Materjały wybuchowe					
		Lonty	Kapiszony	Zapalniki	Proch i podobne	Amonowo saletrowe	Chloranowe i nadchloranowe	Dynamity	Inne	Razem
		m	szt.	szt.	kg	kg	kg	kg	kg	kg
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
I.	**Zagłębie Śląskie.**									
	1. o. g. katowicki . .	6.631.360	4.550 864	100.665	390.177	1.300 385	354.481	81.830	1.612	2.128.485
	2. o. g. Huty Królewskiej	6.190.896	3.654.097	313.717	445 374	1.102.719	118.774	25.722	111	1.750.700
	3. o. g. rybnicki . .	3.144.688	2.277.683	835.357	68.828	1.022 769	33.033	36.367	682	1.161.679
	4. o. g. Tarnoskie . .									
	Góry.	2.057.436	1.229 981	162	125.854	380.822	31.290	19.660	—	560.666
	Razem . .	18.024 380	11.712.625	1.249 901	1.028.243	3.866.695	540.578	163.609	2 405	5.601.530
II.	**Zagłębie Dąbrowskie**									
	1. o. g. dąbrowski .	2.877.048	2.435.764	104.269	176.553	300.758	345.472	77.101	—	899.884
	2. o. g. sosnowiecki .	2.796.299	2.119.174	12.792	256.603	63.252	430.843	139.217	—	889.915
	3. o. g. częstochowski	3.205	4.031	—	—	95	517	—	—	612
	Razem . .	5.676.552	4.559.019	117.061	433 156	364.105	776.832	216.318	—	1.790.411
III.	**Zagłębie Krakowskie**									
	1. o. g. Kraków . .	1.272.296	1 248.870	212.236	40.931	358.930	290	33.883	—	434.034
IV	o. g. Stanisławów .	75.744	49 232	—	—	13.155	175	—	—	13.330
	Ogółem . .	25.048 972	17.569.746	1.579 198	1.502.330	4.602 885	1.317.875	413 810	2.405	7.839.305

Z tablicy za rok 1923 widzimy, że procentowe spożycie poszczególnych materjałów górniczych przedstawia się w następujący sposób:

	Zagł. Śląskie.	Zagł. Dąbrowskie.
Proch czarny i podobne	18%	24%
Materjały amonowe	69%	20%
Chloranowe	9,5%	43%

Górny Śląsk używa głównie materjałów amonowych, jako bezpiecznych przy gazach ziemnych, gdyż proch czarny i miedziankit stosuje się tylko przy robotach kamiennych i wydobywaniu rud.

W Zagłębiu Dąbrowskiem natomiast duże zastosowanie znajduje chloran (miedziankit) i proch czarny, bowiem leżące tam kopalnie nie posiadają gazów.

Z ilości zużywanych materjałów wybuchowych górniczych (rok 1923) obliczyć możemy potrzebną do ich produkcji ilość surowców.

Saletry amonowej	3.700	tonn rocznie.
Saletry potasowej i sod.	1.100	„ „
Nitrozwiązków org.	460	„ „
Siarki	130	„ „

Pierwsze 3 pozycje dają około 1000 tonn związanego azotu. Surowce te są obecnie wwożone z zagranicy w formie saletry i kwasu azotowego, gdyż zakłady w Chorzowie dostarczają dotychczas tylko azotniaku. Produkcja krajowa kwasu azotowego z saletry chilijskiej z trudnością konkuruje z kwasem azotowym syntetycznym, sprowadzonym z Niemiec. Wysokie cło chroni ją jako tako, lecz metoda ta nie będzie mogła utrzymać się jako nieekc-

nomiczna. Rozwijający się w kraju przemysł materjałów-wybuchowych i barwników syntetycznych, potrzebuje kwasu azotowego o cenie europejskiej.

Największym jednak spożywcą związków azotowych jest rolnictwo.

Przed wojną spożywało ono nawozów azotowych w poszczególnych zaborach:

Kongresówka	40 660	tonn rocznie
Małopolska	12.000	„ „
Wielkopolska	108.410	„ „
Pomorze	45.620	„ „
Gorny Śląsk (część polska)	6.000	„ „
Razem:	212,690	tonn rocznie*).

Ilości tej odpowiada 35.000 tonn związanego azotu.

Obecnie spożycie związków azotowych przez rolnictwo wynosi około 20.000 tonn związanego azotu rocznie, licząc bez województw wschodnich.

Razem z przemysłem chemicznym i materjałami wybuchowemi konsumcja związanego azotu w Polsce wynosi około 22,000 tonn rocznie.

Stosowanie materjałów wybuchowych w górnictwie podlega najsurowszej kontroli. Przedewszystkiem, zabronione jest używanie w kopalniach z gazami materjałów, dających wysoką temperaturę wybuchu i długi płomień. Aby temu zaradzić używane są materjały amonowe z dodatkiem soli kuchennej, co nie zabezpiecza jednak od nieszczęśliwych wypadków w kopalniach. Dlatego Ministerstwo Przemysłu i Handlu, idąc za przykładem Niemiec, ma zamiar wprowadzić przepisy nakazujące dodawanie 4% nitrogliceryny do materjałów

*) Inż. Kwiatkowski, Zagadnienia przemysłu chemicznego na tle wielkiej wojny. 1923 r. Nakł. Chem. Inst. Badawczego we Lwowie.

wybuchowych amonowych, stosowanych na Górnym Śląsku. Przepisy te wprowadzą dużą zmianę w dotychczasowej produkcji.

Również przygotowane są nowe przepisy przewozowe materjałów wybuchowych. Wzorując się na praktyce państw zachodnich, zostanie wprowadzona nowa uproszczona nomeklatura. Dla materjałów amonowych zniesione będą nazwy handlowe, jak bradyt, lignozyt i t. d. a wprowadzona zostanie ogólna nazwa „amonit", z numerem który będzie zależny od jego własności i stopnia bezpieczeństwa. Oznaczenie to pozwoli na łatwiejszą orjentację w wielkiej ilości materjałów amonowych.

Przemysł materjałów wybuchowych górniczych ma znaczenie nietylko dla górnictwa, lecz na wypadek wojny również dla wojska. Wiemy, że górnośląskie fabryki pracowały podczas wojny dla armji niemieckiej. Zakłady Lignozy w Kruppamühla, obecnie znajdujące się po stronie niemieckiej, stały się olbrzymią wytwórnią materjałów wojennych. W Krywałdzie był wyrabiany proch artyleryjski amonowy, t. zw. Erzatz pulver.

Fabryki materjałów górniczych mogą być przystosowane w każdej chwili do wyrobu dynamonu, amonali prochu czarnego ziarnistego, cheddytów, i wielu innych. Dlatego też wszystkie państwa, licząc się z temi względami, specjalnie opiekują się temi wytwórniami i zezwalają na budowę ich tylko na terenach strategicznie pewnych.

Z tego powodu wskazaną jest zawsze specjalna polityka względem tych wytwórni, tembardziej, jeżeli znajdują się one na samej granicy państwa!

Opis poszczególnych wytwórni na Górnym Śląsku.

Tow. Lignoza, jak to było wzmiankowane poprzednio, posiada na Śląsku 3 wytwórnie.

Wytwórnia w Krywałdzie, produkuje proch czarny potasowy i sodowy w formie prasowanych cylindrów.

Materjały amonowe o składzie:

	Wetterlignosit	Gesteinlignosił
Saletry amonowej	71. %	80.7 %
Trójnitrotoluolu	8.5 %	16 %
Dwunitrotoluolu	0.5 %	1 %
Mąki drzewnej	3. %	3 %
Soli kuchennej	17. %	

Mechanicznie zmieszane składniki są ładowane automatycznie do papierowych tutek, następnie parafinowych.

Produkcja materjałów chloranowych o składzie:

	Chloracyt do węgla	Chloracyt do kamienia
Chloranu potasu	65 %	80 %
Naftaliny	2 %	4 %
Dwunitrotoluolu	1 %	2 %
Dwunitrodwufenilaminy	10 %	10 %
Mąki drzewnej	2 %	4 %
Soli	20 %	

Wyrób polega na oblepianiu ziaren chloranu naftaliną i nitrozwiązkami. Wobec tego, że bezpośrednie mieszanie tych składników jest niebezpieczne, wykonywa się je przez przesiewanie w pionowym kanale z podgrzewaniem parą, wprowadzaną od dołu.

Fabryka posiada oddział wyrobu chloranu, obecnie nieczynny.

Wytwórnia w Starym Bieruniu. Produkcja dynamitu z saletrą amonową jako pochłaniaczem czynnym.

Skład dynamitów:

	Gelatindinamit 65%	Wetterdinamit
Nitrogliceryny	63.2%	39. %
Kolodium	1.8%	1. %
Saletry sodowej	27. %	46.2%
Mąki drzewnej	8. %	
Szpatu ciężkiego		13.8%

Dla produkcji powyższej fabryka posiada instalację do wyrobu nitrogliceryny i fabrykę kwasu azotowego systemu Frischera. Oprócz tego jest tam oddzielna instalacja do wyrobu saletry amonowej z wody amonjakalnej.

Wytwórnia w Pniowicach. Produkcja prochu czarnego i lignozytów.

Górnośląskie Zakłady Materjałów Wybuchowych w Górnych Łaziskach.

Produkcja miedziankitu polega na nasypywaniu sprowadzanego z Niemiec chloranu do tutek papierowych, które następnie są przesycane naftą i jeszcze raz zawijane w papier impregnowany.

Wyrabiane są tam również materjały amonowe, pod nazwą bradytów.

Produkcja polega na dokładnem zmieleniu składników i zmieszaniu mechanicznem przy odpowiedniej temperaturze. Po ostudzeniu, materjał zostaje zmielony i naładowany do tutek.

Skład procentowy i własności mat. wyb. Górnośląskich Fabryk Materjałów Wybuchowych Sp. Ak. w Górnych Łaziskach.

MATERJAŁY WYBUCHOWE AMONOWO SALETRZANE		Ciepło wybuchu z 1 kg w kalor.	Temperat. wybuchu °C	Objętość gazów	Ciśnienie gazów z 1 gr w kg/cm²	Szybkość wybuchu		Siła wybuchu			Nadmiar tlenu	Bezpieczeństwo wobec	
Nazwa	Skład procentowy					Swobodnie leżącego m/sek	W żelaznej rurze m/sek	W bloku Trauzla cm³ netto	Zgniecenie crusherów Trinitr =	Obliczona wg. Kasta B—Edr		pyłu węgl. ładunek w gr	gazu kop. ładunek w gr
Amonit 2	Saletra amonowa 80 Trójnitrotol. . . 18 Mączka drzewna . 2	1110	2370°	942	8505	3300	4000	365	1,203	34,867,800	0,3	—	—
Amonit 3	Saletra amon . . 74 Nadchloran pot. . 5 Nitrogliceryna . 4 Trójnitrotol. . . 15 Mączka drzewna . 2	1285	2560°	910	9755	3050	—	360	1,069	36,580,050	3,8	—	—
Amonit 4	Saletra amonowa 77 Nadchloran pot . 5 Trójnitrotol. . . 16 Mączka drzewna . 2	925	2145°	916	8880	2960	4100	360	1,152	30,168,000	3,5	—	—
Bradyt powietrzny A.	Saletra amonowa 74,5 Trójnitrotol. . . 10 Węgiel drzew. . 1 Sól kuchenna . 14,5	685	1815°	824	6510	1910	3200	265	0,915	16,926,000	4 9	600	500
Bradyt powietrzny B.	Saletra amonowa 64 Nadchloran pot . 10 Trójnitrotol. . . 10 Węgiel drzew. . 2 Sól kuchenna . 14	720	1915°	750	6210	2690	3500	275	1,064	21,797,100	4,7	600	500
Bradyt powietrzny C,	Saletra amonowa 64,7 Nitrogliceryna . 4 Trójnitrotol. . . 8 Węgiel drzewny . 2 Mączka drzewna . 1,3 Sól kuchennna . 20	790	2000°	745	6410	2580	3350	280	1,040	22,082,450	0,3	600	500
Materjał wyb. chloranowy . . .													
Chloracyt III	Chloran potasu . 90 Nafta 10	1105	3170°	350	5870	—	3000	230	0,951	33,782,900	0,3	—	—

Wszystkie wymienione fabryki są w stanie pokryć całe zapotrzebowanie górnictwa, jednak pewna ilość materjałów jest sprowadzona z Niemiec.

Z tego pobieżnego przedstawienia całości produkcji materjałów wybuchowych w Polsce wynika, że ta gałęź przemysłu już dziś odgrywa rolę poważną i jest niezbędnym warunkiem funkcjonowania górnictwa. Materjał wybuchowy górniczy potęguje siłę mechaniczną człowieka w przyrodzie, podobnie jak maszyna parowa. Niestety, jeszcze bardzo mało chemików polskich zajmuje się badaniami powyższej produkcji i jej doskonaleniem.

Wyrób materjałów wybuchowych stanowi jedną z trudniejszych i ciekawszych gałęzi przemysłu chemicznego; w dziedzinie tej daje się zauważyć niezwykle szybki postęp, dlatego niezbędnem jest, ze względu na nasze górnictwo i obronę krajową, zwrócenie uwagi pracowników chemicznych i tę na dziedzinę techniki.

BIBLIOGRAFJA.

M. Berthelot. Essai de mècanique chimique, 1878; Sur la force des matières explosives, 1883.

Chesneau et Vennin. Traité des explosifs.

P. F. Chalon. Les explosifs modernes (Ch. Béranger 1911).

Mémorial des Poudres et Salpétres (Gauthier — Villars).

Molina Rodolfo. Les explosifs et leur fabrication, z włoskiego przełożył J. A. Montpellier, 1919.

E. Molinari et Quartieri. Notices sur les explosifs en Italie, 1913.

A. Buisson. Le problème des poudres, 1913.

Weover Erasmus M. Mjr. Gen. Notes on military explosives, 1917.

Marshall. Explosives, Londyn, 1917.

F. L. Nathan. Guncotton and its manufacture (Journal of the Society of Chemical Industry, 1909 luty 27, Londyn).

F. L. Nathan i W. Rintoul. Nitroglycerine and its manufacture.

R. Escales. Das Schwarzpulver, 1914; Die Schiessbaumwolle, 1906; Nitroglicerin u. Dynamit, 1908; Ammonsalpetersprengstoffe, 1909; Chloratsprengstoffe, 1910; Nitrosprengstoffe, 1915.

O. Guttmann. Industrie der Explosivstoffe, 1895; Schiess- u. Sprengmittel, 1910; Handbuch der Sprengarbeit, 1906.

H. Kast. Spreng-u. Zundstoffe; Braunschweig Vieweg u. Sohn, 1921.

A. Stettbacher. Die Schiess-u. Sprengstoffe. Leipzig, Barth, 1919.

B. Zschakke. Handbuch der militätrischen Sprengtechnik. 1911.

G. Długowski. Płk. art. Elementarny kurs balistyki wewnętrznej (z dodaniem opisu poszczególnych mat. wybuchowych. Warszawa, 1920. Księgarnia Wojskowa.

J. J. Boguski prof. Materjały wybuchowe i ich znaczenie gospodarcze. Warszawa, 1922.

KSIĄŻNICA [illegible]
Szpitala Okręgowego
W KRAKOWIE
258

SPIS FIGUR.

		Stronica
1.	Piec do zwęglania drzewa.	57
2.	Mechaniczny piec pirytowy systemu R. Moritz'a .	64/65
3.	Baterja pieców pirytowych systemu R. Moritz'a .	66
4.	Oleum instalacja systemu Simon — Carvés . .	70
5.	Aparat Valentiner'a.	78
6.	Instalacja do wytwarzania i utleniania amoniaku z cyanamidu.	85
7.	Instalacja koncentracyjna Kessler — Barth . .	91
8.	Aparat Kesslera	92
9.	Aparat Gaillard'a	93
10.	Holender	100
11.	Nitrator	125
12.	Biegacz	145
13.	Wirówka nitracyjna.	155
14.	Nitrator Thomsona	157
15.	Aparat Nathana	164
16.	Zagniatacz	173
17.	Prasa.	175
18.	Instalacja kwasu pikrynowego	184/185

SPIS RZECZY.

Przedmowa do wydania polskiego, str. 3.

Przedmowa do wydania francuskiego, str. 7.

Rozdział I. — **Określenie i skład materjałów wybuchowych.**
Określenie, str. 9. — Składniki chemiczne materjałów wybuchowych, str. 10.—Łączenie grup spalających i grup palnych, str. 11. — Pierwiastki palne materjałów wybuchowych, str. 12. Pierwiastki pomocnicze nieczynne i pierwiastki spalające, str. 13.

Rozdział II. — **Nitrowanie.**
Związki tłuszczowe, str. 17. — Związki aromatyczne, str. 24.— Mechanizm nitrowania, str. 31. — Etery kwasu azotowego i związków tłuszczowych, str. 34. — Nitropochodne związków aromatycznych, str. 41.

Rozdział III. — **Surowce mineralne.**
Węgiel, siarka, azotany, str. 55. — Chlorany i nadchlorany, str. 62. — Kwas siarkowy, str. 64. — Kwas azotowy, str. 74.

Rozdział IV. — **Surowce organiczne.**
Gliceryna, str. 95. — Celuloza, str. 96. — Węglowodory aromatyczne, str. 101. — Fenol, str. 109.

Rozdział V. — **Aparatura do fabrykacji materjałów wybuchowych.**
Metale stosowane w aparaturze, str. 114. — Aparaty nie metalowe, str. 116. — Przesyłanie kwasów, str. 119.—Nitrowanie, str. 123. — Mycie, str. 127. — Odwadnianie, str. 127. — Suszenie, str. 130. — Opakowanie, str. 136.

Rozdział VI. — **Wyrób materjałów wybuchowych przez zmieszanie składników.**

Rozcieranie, str. 138. — Proch czarny, str. 142. — Sznajderyt, str. 147.

Oblepianie, str. 148. — Materjały wybuchowe chioranowe, str. 148. — Parafinowanie, str. 149. — Amonale, str. 149.

Rozdział VII. — **Fabrykacja materjałów wybuchowych metodami chemicznemi. Nitrowanie ciał serji tłuszczowej.**

Bawełna strzelnicza, str. 151. — Nitrogliceryna, str. 162. — Dynamit, str. 165.

Rozdział VIII. — **Wyrób prochu nitrocelulozowego.**

Prochy progresywne, str. 169. — Proch B, str. 172. — Stałość prochu B, str. 177. — Balistyt, str. 180.

Rozdział IX. — **Produkcja chemiczna materjałów kruszących. Nitrowanie związków serji aromatycznej.**

Kwas pikrynowy, str. 183. — Trójnitrotoluol, str. 189. — Trójnitroksylol, str. 194. — Nitronaftaliny, str. 195. — Dwunitrofenol, str. 196. — Mieszaniny eksplozywów, str. 197.

Rozdział X. — **Organizacja fabryki eksplozywów.**

Warunki pracy, str. 199. — Niebezpieczeństwo wybuchu lub pożaru, str. 200. — Środki bezpieczeństwa, str. 200. — Laboratorjum, str. 206.

Zakończenie, str. 208.

Wytwórczość i spożycie środków wybuchowych w Polsce, str. 210.

Bibliografja, str. 225.

Biblioteka Wojsk. Akad. Polit.
im. F. Dzierżyńskiego

Biblioteka Główna
Akademii Obrony Narodowej
29570/1
11-029570-000-0