

Чувурин А. В.

# **ЗАНИМАТЕЛЬНАЯ ПИРОТЕХНИКА**

**Часть 1**

*Опасное знакомство*

Харьков  
«Основа»  
2003

ББК 24.1, 24.2

Ч82

УДК 54

**Чувурин А.В.**

Ч82      Занимательная пиротехника: Опасное знакомство; В 2 ч. Ч.1  
– Х.: Основа, 2003. – 360 с.

ISBN 5-7768-0798-0

В первой части книги подробно описано более 1400 составов и индивидуальных химических соединений, представляющих основу ракетного топлива, осветительных, самовоспламеняющихся, зажигательных, метательных, инициирующих, сигнальных, трассирующих, дымовых, воспламенительных и имитационных пиротехнических средств.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, неравнодушных к спичкам, кострам, ракетам и фейерверкам.

ч 1705000000  
226 – 2003

ББК 24.1, 24.2

Научно-популярное издание

**ЧУВУРИН Александр Викторович**  
**ЗАНИМАТЕЛЬНАЯ ПИРОТЕХНИКА**  
**Опасное знакомство**

В двух частях  
Часть I

Издано в авторской редакции за счет средств автора  
Художник Д.Г. Софиенко

Підписано до друку 23.05.03. Формат 60 x 84 1/16. Папір газетний. Друк офсетний.

Умов. друк. арк. 20,93. Тираж 1000 пр. Зам. № 37.

Державне спеціалізоване видавництво «Основа». Україна, 61005, м. Харків, пл. Повстяння 17.

Надруковано з оригінал-макету у друкарні «Регіон-інформ».

Свідоцтво про реєстрацію ДК № 31 від 04.04.2000 р.

Україна, 61082, м. Харків, пр. Московський, 144.

ISBN 5-7768-0798-0

© А.В. Чувурин, 2003

## Совершенно секретно. Юстас Алексу: информация к размышлению

**Ч**увурин Александр Викторович в детстве был нормальным ребёнком: говорить, ходить и заниматься пиротехникой начал одновременно. Благодаря патологической тяге к спичкам, кострам, взрывпакетам и ракетному моделированию рано познакомился с химней. Парашютист-инструктор.

Доктор химических наук, кандидат фармацевтических наук, автор 150 научных публикаций, 120 свидетельств и патентов на изобретения, 6 оригинальных синтетических фармпрепаратов. Успел синтезировать и подробно изучить свыше 800 не описанных ранее органических соединений. Впервые подробно исследовал кинетику, термодинамику и механизм протекания двух десятков оригинальных химических реакций.

Все предлагаемые в книге опыты и пиротехнические фигуры освоил ещё в переходном возрасте без жертвоприношений, потому что строго соблюдал технику безопасности и тщательно мыл руки перед едой.



## К читателю

**К**онечно же, Вы яркая личность, иначе Вам не стоило бы покупать эту книгу и, вероятно, Вы серьёзный читатель, поскольку заглянули во введение. Я надеюсь, что мы не расстанемся до последней страницы, а материал книги подскажет Вам интересное увлечение на долгие годы.

Дело в том, что есть люди, бросающие тень даже в полной темноте. Это пиротехники. Хотите стать одним из них? Тогда поехали.

В книге подробно описано приготовление около двух тысяч пиротехнических составов и индивидуальных веществ от доисторических прототипов пороха до компонентов современных твердотопливных ракет. Приводятся сотни экстремальных химических опытов.

Вы узнаете, как с помощью химических превращений можно сделать искусственный вулкан, комнатную молнию или цветной туман. Как развести огонь без спичек и зажигалки, пользоваться электросваркой без электричества и даже имитировать звук падающей авиабомбы. Как покрасить пламя в любой цвет. Как заставить гореть железо, медь или свинец. Как поджечь вино, песок или факел под водой. Как изготовить великолепные бриллианты, которые светятся в темноте и загораются при дуновении воздуха. Как сделать пистоны или хлопушки из арсенала медикаментов домашней аптечки. Как водой разжечь костёр. Как приготовить самовоспламеняющиеся составы из муки или отрубей, а сахар, крахмал или вату превратить в порох.

Для любознательных и трудолюбивых включено практическое руководство по изготовлению в кустарных условиях фейерверков, в том числе низовых, верховых, водных и даже комнатных, например, на праздничном столе или на шоколадной поверхности юбилейного торта.

Из своего детства я прекрасно помню, что во дворе не было ни одного нормального сверстника, не мечтавшего бы сделать и запустить ракету на отслужившей киноплёнке или хотя бы консервную банку с помощью карбида, а тем более подпалить магниевый взрывпакет на виду у одноклассниц.

Я помогу Вам изготовить сказочно красивый фейерверк своими руками, да ещё так, чтобы от Вашего усердия никто не пострадал.

Современная пиротехника шагнула далеко вперёд, и догнать её наша задача.

Лично я не смог бы отложить эту книгу в сторону, не прочитав её от корки до корки, но, возможно, у Вас более крепкая сила воли и сейчас есть шанс это проверить.

## *Давайте договоримся*

**E**сли Вы захотите очень быстро изучить материал этой книги, прочтите её оглавление.

Если попытаетесь найти ответ на интересующий вопрос, постараитесь сразу попасть в нужный для Вас раздел.

Если же пока Вы не догадываетесь о чём спросить эту книгу, мой совет: прочтите её от начала и до конца.

Если Вам в голову полезут опасные мысли – самое время ознакомиться с техникой безопасности.

Заповеди пиротехника выучите наизусть и строго их выполняйте – в этом Ваша страховка.

Дайте слово, что не будете увеличивать загрузки приводимых пиротехнических составов – оставьте себе шанс дочитаться до последней главы.

Если Вы всё же доберётесь до демонстрации своего фейерверка, помните, что искусство требует жертв, но лучше усадить их подальше.

Как бы не повёл себя перед зрителями Ваш фейерверк, делайте вид, что именно этого Вы и добивались.

Словом, делайте всё, что хотите, но так, чтобы не лишиться этой возможности.

## *Советы бывалого*

**D**ля облегчения работы с книгой я позволю себе воспользоваться проверенным приёмом – рядом симпатичных пиктограмм, что-то в виде дорожных знаков типа: «На этом участке ГАИ

нет», «Проезжай быстрее» или наоборот «Стоимость проезда 20 грн».



Читать категорически запрещено



Не влезай – убьёт



Информация к размышлению



Спасайся, кто может



Иная опасность



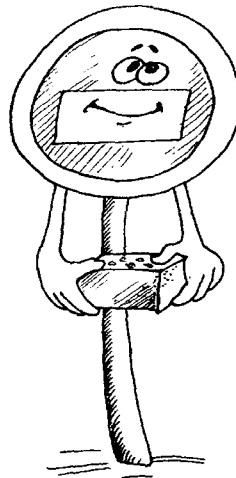
Работай под тягой



Осторожно – синтез



Тебя предупреждали



Выброс материалов



Обрати внимание

## Часть I. Опасное знакомство

### Глава 1. Позвольте представиться

#### 1.1. Техника огня

*И*мерцающая свеча, и вспышка магния, и мощный взрыв, со- крушающий вдребезги гору, имеют общую природу. Наука, изучающая эти процессы, получила название «пиротехника», что в переводе с греческого языка дословно означает «техника огня».

Огнём, как средством защиты от животных, а потом и от людей наши предки научились пользоваться ещё в глубокой древности, просто они не знали, как это называется. Сам же термин «пиротехника» в своё время включал более широкое понятие и объединял все области знания, имеющие отношение к огню и взрывам. Так, итальянский алхимик Бирингуччио в знаменитой книге «Пиротехния» (1540) описывает даже основы металлургического производства.

До середины XIX в. к пиротехнике относились сведения по изготавлению зажигательных и осветительных составов, взрывчатых веществ, различных видов пороха и, конечно, фейерверков. В дальнейшем в ходе научно-технического прогресса эти отрасли получили самостоятельное развитие.

Современная пиротехника включает военную и мирную область применения. Под термином «пиротехнический состав» подразумеваются вещества или их смеси, способные реагировать с образованием пламени, дыма или большого объёма газов, а их разложение сопровождается тепловыми, дымовыми, реактивными и звуковыми эффектами.



Подобные реакции инициируются в результате нагревания, удара, трения, сильного освещения или первичного взрыва другого взрывчатого вещества.

По условиям перехода горения в детонацию в виде ударной волны взрывчатые вещества делят на **инициирующие, бризантные и метательные** или пороха.

Надо признать, что отнесение веществ к определённой группе во многом условно. Их поведение при горении зависит от многочисленных факторов: температурного режима, развивающего давления, степени дисперсности состава, площади поверхности горения, наличия активирующих или ингибирующих присадок, характера первичного импульса и даже массы реагирующего вещества.

Так, можно с помощью дымного пороха сделать медленногорящий, искристый бенгальский огонь и взорвать гранитную скалу; сверхвзрывчатый нитроглицерин заставить работать, как метательный состав и двигать снаряды; а тротил, пикриновую кислоту и пиroxилин использовать в качестве горючего твёрдотопливных ракет.

Напротив, многие пиротехнические составы огненных фонтанов и ракет, сжигаемые россыпью вне корпуса, воспламеняются с трудом и горят очень слабо или даже тухнут. Зато могут самовозгораться при неправильных условиях хранения в большой массе совсем неожиданные материалы, например, уголь, зерно, опилки, сено, пакля, торф, различные жиры.



Известно ли Вам, что килограмм тротила при взрыве даёт энергии в два с лишним раза меньше, чем такая же масса бензина, сгорающая в двигателе автомобиля.

Поведение пиротехнических составов будет для Вас настолько же безопасно, насколько Вы сумеете их понять и приучить.

## 1.2. Начнём сначала

**Б**естолковые пользователи книги этот раздел могут пропустить. Вам же, дорогой читатель, придётся проработать данный материал повнимательнее.

Чтобы Вам не приходилось слышать о пиротехнике, фейерверках и гениальных самоучках, изучивших предмет только на собственных ошибках, – не верьте. Запомните, что без элементарных знаний химии в эту область лучше не соваться, а изучать столь интересный предмет во всех отношениях выгоднее на ошибках других – их уже достаточно успели совершить без нас.

Итак, горение пиротехнических составов представляет собой окислительно-восстановительную реакцию. Активность такой смеси обусловлена химическим взаимодействием окислителя и горючего.

В числе наиболее применяемых в нашем деле окислителей соли кислородсодержащих кислот, в анионе которых присутствует элемент максимальной степени окисленности:

хлораты –  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ ;

перхлораты –  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ;

нитраты –  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,

$\text{LiNO}_3$ ;

перманганаты –  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{MnO}_4$ ;

хроматы и бихроматы –  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;

сульфаты –  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ;

а также оксиды и пероксиды металлов –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,

$\text{MnO}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ .

Арсенал горючих средств ещё более внушителен:

металлы – магний, алюминий, железо, цинк, медь, сурьма;

металлоиды – сера, фосфор, кристаллический йод, технический углерод в виде древесного угля или сажи;

сульфиды – сурьмы (антимоний  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ), олова ( $\text{SnS}$ ), меди (халькозин  $\text{Cu}_2\text{S}$  и ковеллин  $\text{CuS}$ ), мышьяка (рельгар  $\text{As}_4\text{S}_4$  и аурипигмент  $\text{As}_2\text{S}_5$ ), фосфора ( $\text{P}_4\text{S}_3$ );

углеводы – лактоза, сахароза, крахмал, декстрин, древесные опилки, пшеничная мука, нитроцеллюлоза;

углеводороды – парфин, воск, церезин, антрацен, нафталин, нефтепродукты;

смолы и камеди – канифоль, шеллак, резинаты, мастикс, гуммиарабик, фенолформальдегидные смолы (идитол и бакелит);

каучуки – полиуретановый и различные бутадиеновые;

термопласти – поливинилхлорид (ПВХ) и полиакриламид.



Смолы, камеди, каучуки, ПВХ, декстрин и олифа также используются в качестве склеивающих веществ – цементаторов.

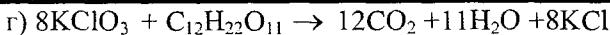
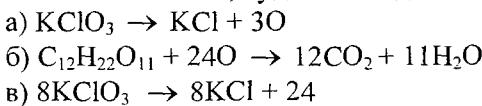
Кроме того, в пиротехнические составы могут входить «красители» пламени, дымообразователи, возгоняемые дымовые красители, флегматизаторы, снижающие чувствительность к механическим и тепловым воздействиям, стабилизаторы, увеличивающие химическую стойкость, активаторы и ингибиторы горения.

### 1.3. Сделайте умное лицо

**Ж**е имея точного рецепта, не каждая хозяйка рискнёт приготовить новое кулинарное блюдо. А что тогда говорить о пиротехнике. Прежде всего, для определения соотношения компонентов Вам необходимо знать уравнения протекающих процессов. Если Вы успели подзабыть химию, облегчить составление суммарной реакции помогут немудрёные правила:

- написать реакцию взрывного разложения окислителя,
- представить реакцию горения восстановителя в кислороде,
- уравнять коэффициенты у атомов кислорода,
- просуммировать полученные равенства.

К примеру, составление бинарной смеси из бертолетовой соли и свекловичного сахара, больше известной в кругах террористов как «запал Кибальчича», будет выглядеть так:



$$\text{M}=123 \quad \text{M}=342$$

Как Вы уже догадались, нужное нам уравнение получилось на букву «г», но пользоваться им можно.

Зная молекулярные массы реагирующих веществ и стехиометрические коэффициенты реакции их взаимодействия, несложно рассчитать необходимые соотношения ингредиентов:

$$m_{\text{KClO}_3} = \frac{8 \cdot 123 \cdot 100}{8 \cdot 123 + 342} \approx 74\% \quad m_{\text{Сахарозы}} = \frac{342 \cdot 100}{8 \cdot 123 + 342} \approx 26\%$$

Поджечь такую смесь можно каплей концентрированной серной кислоты.

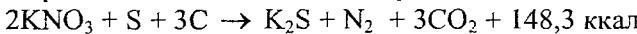


Кстати, русский царь Александр II лично принял участие в испытаниях этого состава вместе с народовольцами, но так и не успел его одобрить.

В пиротехнике чаще встречаются многокомпонентные составы; например, тройная пороховая смесь из калийной селитры, серы и древесного угля. Любой хороший химик знает, что скорость определяющей стадией сложной реакции является наиболее медленная. Пиротехнические же составы на первый взгляд ведут себя аномально. Скорость сгорания смеси селитра-уголь 2-5 мм/с, а состав селитра-серы в обычных условиях совсем не воспламеняется и лишь слабо горит в нагретом до 100°C состоянии. Тройная же пороховая смесь быстро сгорает в открытом виде со скоростью 10-15мм/с или взрывается в замкнутом пространстве.

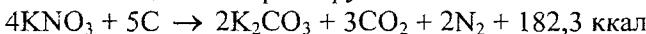
Это явление объясняется сопряжённостью реакций, когда выделяющееся в ходе бинарного взаимодействия тепло ускоряет протекание параллельного процесса горения, примерно так же, как пальцам в рукавицах теплее, чем в перчатках.

Известное даже школьнику уравнение горения пороховой смеси лишь приблизительно описывает процесс:



В действительности реакция в баллистическом режиме протекает по более сложному пути с образованием ещё некоторых твёрдых продуктов, поэтому в газ превращается около 43% пороха, а не 59% как следует из уравнения.

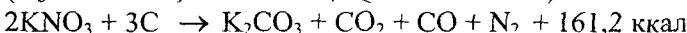
Ещё французский химик Марселен Бертло (1827-1907) установил, что разложение дымного пороха сопровождается комбинацией дополнительных реакций, на направление которых огромное значение оказывает давление реагирующей массы:



( $V_0 = 240 \text{ л/кг}, t = 3068^\circ\text{C}$ )

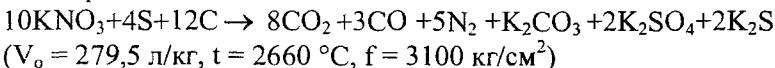


( $V_0 = 160 \text{ л/кг}, t = 3171^\circ\text{C}, Q = 658 \text{ ккал/кг}$ )



где:  $V_o$  – выделяемый объём газа,  $t$  – температура реакции,  
 $Q$  - теплота процесса,  $f$  – расчётная сила взрыва.

Одно из предлагаемых суммарных уравнений (Сарро) протекающего процесса имеет вид:



То есть, молярное соотношение реагирующих компонентов равно  $2,5\text{KNO}_3 : \text{S} : 3\text{C}$ . Расчёт показывает, что в этом случае вес выделяющихся газообразных продуктов составляет 53% , а из каждого килограмма пороха образуется 280 л газа.



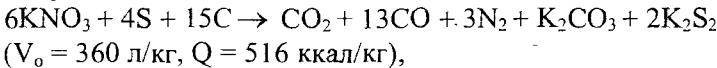
Уравнение Дебу соответствует разложению английских военных дымных порохов, сгорающих при повышенном давлении с образованием полисульфидов:



то есть  $2,3\text{KNO}_3 : \text{S} : 3\text{C}$  ( $V_o = 225 \text{ л/кг}$ ,  $Q = 740 \text{ ккал/кг}$ )

При этом твёрдый остаток составляет 57,8%. Его количество увеличивается при сжигании пороха на открытом пространстве.

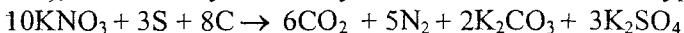
В своё время Альфред Берхард Нобель (1833-1896) и Фридрих Абелль, установив, что в продуктах горения английского минного пороха отсутствует сульфат калия, предложили следующее уравнение его разложения:



что вполне соответствует составу: селитра 66%, сера 14%, древесный уголь 20%.

Как правило, в большинстве подобных уравнений не учитываются углеводы, входящие в состав древесного угля, а ведь содержание углерода в нём составляет всего 72-96%.

Разложение тройной смеси, рассчитанной на полное горение (Бертло), соответствует составу 84: 8 и подходит под уравнение:

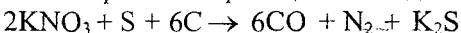


$$(V_o = 204 \text{ л/кг}, t = 3354^\circ\text{C}, f = 2804)$$

Такой порох при сгорании даёт небольшой объём газов, но очень высокую температуру взрыва вследствие полного сжигания углерода. На открытом пространстве количество шлаков от этого пороха также увеличивается.

В пиротехнике применяются большей частью смеси, имеющие недостаток окислителя, то есть, с отрицательным кислородным балансом, поэтому расчёт компонентов по первому традиционному уравнению ( $2\text{KNO}_3 + \text{S} + 3\text{C}$ ) для нас всё же более предпочтителен.

Объём выделяемого газа в пороховой смеси можно увеличить, сместив направление реакции на выделение окиси углерода:



Как видно из уравнения, для этого надо вдвое увеличить содержание в составе древесного угля, то есть, на 13% от общей массы. Температура реакции, правда, при этом снизится, да и такая смесь будет вести себя посконьнее, но именно она лежит в основе большинства реактивных составов фейерверков.

 В дальнейшем при изготовлении ракет, швермеров, пчёлок, жаворонков и различных форсовых мы к ней вернёмся, а пока запомните магическую цифру «13».

## 1.4. Чему это значило?

**D**ля повышения выживаемости давайте разберёмся. Базу пиротехники составляют вещества, которые не только красиво горят, но и при особых условиях способны взрываться. Чтобы это интересное свойство не застало Вас врасплох, для начала надо подготовиться хотя бы теоретически.

Взрывчатыми называются вещества (для простоты написания «ВВ»), способные при внешнем воздействии мгновенно разлагаться с выделением огромной механической, тепловой и световой энергии. Обычно, процесс такого разложения мы называем «взрывом».

Разложение с максимальной постоянной скоростью не ниже 2 км/с, получило название «детонация». Это слово происходит от латинского «detonare» (дословно «прогреметь») и означает очень быстрое химическое превращение ВВ, распространяемое со сверхзвуковой скоростью и сопровождаемое выделением энергии. Собственно, по специальному шуму мы и оцениваем, произошёл взрыв или нет.

Под **инициирующими** или **первичными** взрывчатыми веществами понимают такие, которые взрываются от теплового или механического воздействия (пламя, искра, удар, трение) и силой своего взрыва вызывают детонацию другого менее чувствительного ВВ. К ним относятся гремучая ртуть, азид и стирафт свинца (тенерес), тетразен и другие. Они применяются в капсюлях-детонаторах и капсюлях воспламенителях.

**Бризантными** называют взрывчатые вещества, которые устойчиво детонируют с большой скоростью и дробят окружающие материалы. В их числе: тротил, октоген, гексоген, ТЭН, тетрил, мелинит, динамиты, аммонийно-селитровые ВВ и вся группа инициирующих веществ.

К счастью, большинство составов для фейерверков даже во «взрывном» режиме разлагаются значительно медленнее и относятся к группе так называемых **метательных** веществ или **порохов**.

Взрывчатые свойства пиротехнических составов характеризуются скоростью детонации, бризантностью и фугасным действием (табл. 1, 2).

**Скорость детонации** – это скорость, с которой надо убегать с места взрыва, чтобы остаться в живых.

Для пиротехнических композиций на основе калийной селитры обычно она не превышает 1 км/с, для хлоратных составов – 2,5 км/с, в то время как для некоторых бризантных веществ (ТЭН, гексоген, нитроглицерин и др.) скорость распространения ударной волны доходит до 8-9 км/с.

Скорость детонации многих ВВ, в частности, тротила, возрастает с повышением его плотности. Правда, эта зависимость наблюдается до определённых пределов, выше которых взрывчатые свойства могут вырождаться, например, как у пироксилина, который превращается в порох.

**Таблица 1. Константы взрывного разложения некоторых взрывчатых веществ**

№ п/п	Взрывчатые вещества	d <sub>крытия</sub> , мм	Макс. ско- рость де- тонации, км/с	Бризантность. сжатие сталь- ного кольца, мм	Работоспо- собность в бомбе Тра- уцеля, см <sup>2</sup>	V <sub>o</sub> , л/кг
1	Аммонит АТ	10-20	3,8	7-8	270-285	930
2	Аммонит ПЖВ-20	28	4,35	13	265-290	
3	Аммонит 6ЖВ	10-12	4,5	14-16	360-380	895
4	Аммонал М-10	10-12	4,5	15-18	430-440	780
5	Аммонал скальн. №3	8-10	4,6	18-20	460-480	810
6	Акванит АР3-Н	100	3,5	22-25	400-410	822
7	Акватол Т-20	110	5,0	24-26	350	987
8	Акванал А-10	290	4,2	23-25	430	812
9	Алюмотол	10-20	5,0	28-30		675
10	Астраглит		8,0			995
11	ВВВ Т-18	120	5,0			
12	Гексоген	1-1,5	8,8		475-495	
13	Граммонит 79/21	40	4,2	20-25	360-370	895
14	Гранитол-1	40	5,5	26	345	820
15	Гранитол 7А	40	5,3	26-28	400-420	800
16	Гранулит АС-8	20-25	3,3	22-26	400-420	990
17	Граммонит 50/50	38-42	4,15		430	
18	Гранулит М	15-20	3,6	18-22	320-330	980
19	Гранулотол (вод.)	25-30	5,5	32-34		1045
20	Динамон (древ.)		3,6		350	
21	Детонит М	4-5	5,2	18-22	460-500	832
22	Динитрофталини		1,15		100	
23	Динамит 75% кисельг.		6,0		440	535
24	Ионит		1,8	5-6	95-125	580
25	Игданит	25-30	3,76	15-20	320-330	980
26	Карботол ГЛ-10В	150	5,0	28-30	450-470	844
27	Нитроглицерин	1-2	7,7		550	
28	Нитрогликоль		7,4		650	734
29	Нитродигликоль				425	
30	Нитрометан	8-10	6,5	14	410	930
31	Октоген	18	9,1		415	782
32	Тротил	8-10	6,7	7-16	285-310	750
33	ТЭН	1-1,5	8,6		500	
34	Углеинит Э-6	7-9	2,2	7-11	130-170	560

**Таблица 2. Константы взрывного разложения некоторых пиротехнических составов**

№ п/п	Состав, %	Макс. ско- рость детонации, км/с	Бризантность, сжатие медного цилиндра $7 \times 10,5$ , мм	Расширение навески в бомбе Трау- ля, см <sup>3</sup>
1	Ba(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 88, идитол 12	3,08	0,3	108
2	Ba(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 81, акароидная смола 19	1,56	2,9	155
3	Ba(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 25, Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 25, KClO <sub>3</sub> 25, акароидная смола 21, декстрин 4	2,45	3,1	110
4	Ba(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 85, шеллак 15	2,5		
5	Ba(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 25, Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 62, акароидная смола 13	1,95	Неполный взрыв	70
6	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 60, Al 13, Mg 14, идитол 13	2,48	0,2	22-75
7	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 66, сплав Mg-Al 22, касторовое масло 3, идитол 9	2,53	Неполный взрыв	37-113
8	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 73, Al 27		Неполный взрыв	34
9	KClO <sub>3</sub> 66, SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 20, идитол 14	2,68		
10	KClO <sub>3</sub> 26, Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 56, акароидная смола 18	2,2	Неполный взрыв	90
11	KClO <sub>3</sub> 63, CuO·2Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 21, канифоль 10, декстрин 6	1,65	1,9	143
12	KClO <sub>3</sub> 60, Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> 24, шеллак 13, акароидная смола 3	1,45	Неполный взрыв	100
13	KClO <sub>3</sub> 75, Al 25	1,5	3,2	160
14	KClO <sub>3</sub> 69, Mg-Al 31		7,0	175
15	KClO <sub>3</sub> 87, древесный уголь 13	1,62		
16	KClO <sub>3</sub> 87, графит 13	0,5		
17	KClO <sub>3</sub> 91, керосин 9 (хлоратит-3)	3,6	5,5	255
18	KClO <sub>3</sub> 90, парафин 10 (шедлит О № 4)		5,1	365
19	KClO <sub>3</sub> 75, древесная мука 25	2,6	3,8	220
20	KClO <sub>3</sub> 72, сера 28	1,6		
21	KClO <sub>3</sub> 90, сахароза 10			105
22	KClO <sub>4</sub> 66, Al 34	0,76		172
23	Пороховая мякоть 89, древесный уголь 11	До 0,4	Неизмеримо	
24	Дымный порох	До 1,0	Неполный взрыв	
25	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1,95-3,4		

Этот параметр достигает максимума при взрыве вещества в очень плотной оболочке, например, в стальной или непосредственно в шпуре в крепкой породе.

В своё время в числе наиболее применяемых способов определения скорости детонации веществ был метод Дотриша.



**Бризантность** веществ – их мощность, как и мощность движущегося поезда, оценивается количеством возможной работы в единицу времени или, проще говоря, разрушительной силой (дробящим эффектом). Для экспериментального определения бризантности проводят пробу на «обжатие» свинцовых столбиков (проба Гесса), взрывая над ними навески образцов и оценивая уровень деформации по разности высот. Вещества, не способные устойчиво детонировать в этих условиях, исследуют, используя более объёмные стальные кольца или медные цилиндры (крешеры) на «бризантометре» типа Каста.

Важным показателем бризантности служит тест на количество дроблённого песка от детонации стандартной навески ВВ.

**Фугасное действие** (работоспособность) пиротехнических составов характеризует их способность расширяться в объёме при взрыве. Обычно, для оценки этого параметра применяют пробу Трауцля по расширению внутренней полости свинцовой «бомбы», в которой производится взрыв навески, а также метод баллистического маятника, по его отклонению под действием ударной волны.

В числе основных характеристик взрывчатых веществ энергия взрыва  $E$  (кДж/кг), его теплота  $Q$  (кДж/кг или ккал/кг), объёмная энергия (кДж/л), объём выделяемого газа  $V_o$  (л/кг), температура реакции  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), давление детонации (ГПа или  $\text{kг}/\text{см}^2$ ), кислородный баланс ( $\pm \%$ ).

Из расчётных параметров в своё время также широко использовались показатели силы взрыва  $f$  ( $\text{кг}/\text{см}^2$ ) и его потенциал  $P$  ( $\text{т}/\text{м}$ ).

Эти константы нам тоже пригодятся для относительного сравнения ВВ, многие из которых в настоящее время не применяются.

Важной характеристикой ВВ является **критический диаметр** – минимальный диаметр вещества, при котором ещё возможно устойчивое распространение детонации. Он составляет от 0,01 мм для азота свинца до 200-300 мм для некоторых водонаполненных ВВ (акваналов и акватолов). В противном случае ударная волна может угаснуть и большая часть взрывчатого вещества не прореагирует.

Именно частицы исходных продуктов на месте взрыва чаще всего позволяют экспертам оценить вид применяемого ВВ.

**Тротиловый эквивалент** ( $a_t$ ) является распространённой величиной оценки мощности ВВ через работоспособность тротила. За эталон принят тротил с относительной плотностью (**d**) 1,5 и теплотой взрыва (**Q**) 4186 кДж/кг (1000 ккал/кг).

С повышением плотности детонационная чувствительность многих ВВ (пироксилина, тротила, пикриновой кислоты и других) снижается, а взрывные характеристики улучшаются. С этой целью некоторые взрывчатые вещества применяют в переплавленном виде (например, мелинит – плавленая под давлением пикриновая кислота). Но данное правило действует лишь отчасти: при очень высоком давлении некоторые вещества и пиротехнические смеси теряют взрывчатые свойства. Это их качество иногда называют «склонностью к перепрессовке».

Иногда этим пользуются специально. В частности, повышая плотность пироксилина с помощью растворителей, добиваются снижения скорости его детонации, тем самым, уменьшая бризантное и усиливая метательное действие, превращая грозное взрывчатое вещество в порох. В технологии фейерверков именно прессование позволяет превратить многие ВВ в эффективное горючее. Смеси для фотовспышки, обработанные под давлением, превращаются в спокойногорящие осветительные составы.

К счастью, большинство пиротехнических составов, применяемых для фейерверков, по силе бризантного действия и работоспособности значительно уступают современным ВВ. Однако не надо забывать, что некоторые из них в своё время активно использовались в горнорудном и военном деле. Особую опасность в пиротехнике представляют хлоратные смеси с органическими веществами.

## 1.5. Кто не спрятался - я не виноват

Судя по тому, как Вы иногда нецензурно удивляетесь, передергивая зажжённую спичку в руке, Вы уже в курсе, что пиротехнические смеси сгорают с выделением тепла. Но не все знают, что при этом процесс разложения окислителя протекает как с поглощением энергии (эндотермический), так и с её выделением (экзотермический). В реакциях первого типа принимают участие перхлораты, сульфаты, оксиды, пероксиды, перманганаты и почти все нитраты. Ко второй группе относятся все хлораты и нитрат аммония, поэтому за счёт постоянного притока тепла скорость их разложения прогрессивно увеличивается, и может привести к взрыву. Это необходимо учитывать при компоновке составов, так как этот фактор сильно влияет на их «чувствительность», детонационные свойства и температуру горения.

Для начала реакции горения необходимо местное повышение температуры состава (**тепловой импульс**), что достигается воздействием горячих пороховых газов, электрозапала или же применением специальных воспламенительных средств. Наконец, если я сложил, то выразился, воспользуйтесь зажигалкой.

А вот для инициирования взрыва применяют капсюль-детонатор, удар или даже трение, так как скорость разложения пиротехнических составов напрямую зависит от характера импульса, используемого для возбуждения реакции (табл. 3).

**Таблица 3. Зависимость взрывчатых свойств пиротехнических составов от начального импульса по А. Шидловскому**

№ п/п	Состав, %	Расширение навески 20 г в бомбе Траушля, см <sup>3</sup>	
		Бикфордов шнур	Капсюль-детонатор №8
1	Калия перхлорат 85, уголь древ 15	198	318
2	Калия перхлорат 59, магний 41	49	88
3	Бария нитрат 86, инитол 14	0	120
4	Тротил (d = 1.55)	0	718

Если реакционная смесь инициируется огневым импульсом и её разложение происходит в открытом пространстве, то скорость горения измеряется, как правило, сантиметрами в секунду. Если же разложение происходит в замкнутом объёме, или в качестве исходного импульса использован детонатор, реакция обернётся взрывом, скорость распространения которого будет в тысячи раз больше.

**Таблица 4. Температура вспышки ( $t_{всп.}$ ) пиротехнических смесей при прогрессивном нагреве 5 град/мин**

Горючее	Калия хлорат		Калия перхлорат	
	% окислителя и горючего	Температура вспышки, °C	% окислителя и горючего	Температура вспышки, °C
Стронция оксалат	19/81	350	17/83	440
Сурьмы III сульфид	54/46	290	48/52	420
Магниевые опилки	63/37	560	59/41	460
Алюминиевая пудра	75/25	785	77/23	765
Сера	63/37	200	68/32	540
Уголь древесный	87/13	325	85/15	460
Графит	87/13	>890		
Лактоза	74/26	185	71/29	315
Шеллак	77/23	240	83/17	385
Идигитол	77/23	280	81/19	430
Канифоль	82/18	335	86/14	435
Декстрин	60/40	210	72/28	310
Горючее	Калия нитрат		Бария нитрат	
	% окислителя и горючего	Температура вспышки, °C	% окислителя и горючего	Температура вспышки, °C
Антимонит	55/45	450	58/42	>450
Магниевые опилки	63/37	565		
Алюминиевая пудра	75/25	>890		
Сера	61/39	450	77/23	>450
Уголь древесный	87/13	415	90/10	>450
Лактоза			77/23	430
Шеллак			86/14	415
Идигитол			86/14	>450
Канифоль			90/10	>450
Декстрин			80/20	395
Состав, %	$T_{всп.}$ , °C		Состав	$T_{всп.}$ , °C
KClO <sub>3</sub> 66, SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 26, акароидная смола 2, лактоза 2, декстрин 4	225		Динамит №1 Нобеля	210
KClO <sub>3</sub> 26, Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 56, акароидная смола 18	290		Гексоген	225
KClO <sub>3</sub> 63, Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·3Cu(AsO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 21, канифоль 10, декстрин 6	215		Октоген	290
Ba(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 81, акароидная смола 19	248 взр.		Динитрофталит	310
Ba(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 25, Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 25, KClO <sub>3</sub> 25, акароидная смола 21, декстрин 4	218		Тротил	295
Ba(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 25, Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 62,5, акароидн. смола 12,5	293		Тетрил	187 взр.
Пороховая мякоть 88,5, уголь 11,5	312		ТЭН	220 взр.
Дымный порох	285		Азид свинца	327 взр.
Пироксилин стабилизированный	185		Гремучая ртуть	180 взр.
Аммонит скальный №3	345		Йодистый азот	26 взр.

И пироксилин, и тротил, и даже нитроглицерин, подожжённые в небольшом количестве на открытом воздухе, устойчиво горят, но достаточно рядом взорваться капсюлю или их сильно ударить, чтобы прогремел взрыв.

Как видно из таблицы 4, температура вспышки ( $t_{всп.}$ ) большинства хлоратных пиротехнических смесей значительно ниже, чем перхлоратных и нитратных. Именно поэтому подобные композиции применяют для изготовления изделий, требующих быстрого воспламенения, в частности, всевозможных звёздок.

Низкая температура вспышки пироксилина ( $160\text{--}170^{\circ}\text{C}$ ) также позволяет использовать его в аналогичных технологиях (огни Горелова). Плохо стабилизированный пироксилин воспламеняется ещё легче ( $135\text{--}140^{\circ}\text{C}$ ).

Температура воспламенения большинства реактивных составов на основе дымного пороха лежит в пределах  $300\text{--}320^{\circ}\text{C}$ .

Чувствительность бинарных смесей особенно высока для прописей, содержащих органическое горючее: лактозу, шеллак и идитол. Канифоль в большинстве составов, как известно, замедляет скорость горения, да и температура воспламенения таких смесей несколько выше.

Для пиротехнических смесей с оксидами металлов характерна более высокая температура воспламенения. Так, для инициации железо-алюминиевого термита ( $1300^{\circ}\text{C}$ ) применяют «усиленные» зажигательные составы, например, магниевый терmit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Mg}$ ) с температурой вспышки  $575^{\circ}\text{C}$ .

Наиболее высокой чувствительностью к нагреванию отличаются инициирующие ВВ, к примеру, гремучая ртуть, а йодистый азот взрывается даже при комнатной температуре.

Восприимчивость реакционных составов к механическому воздействию обычно оценивают по отношению к трению и на удар с помощью нехитрых приборов – копров (чаще Ленца и Каста).



При желании в любой момент Вы сможете без труда приспособить их для нанесения штемпеля на почтовые конверты, потому что человек неискушённый их сразу не всегда отличит.

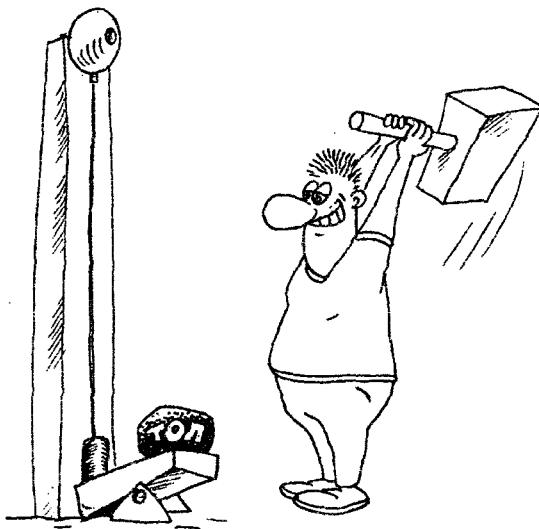
Чувствительность к удару (табл. 5) увеличивается в рядах: нитраты → перхлораты → хлораты;

алюминий → магний → сера → парафин → роданиды.

**Таблица 5. Чувствительность к удару ( $\text{кг}/\text{см}^2$ ) стехиометрических бинарных смесей по А. Щидловскому**

Оксилитер	Горючее				
	Сера	Лактоза	Уголь древ.	Магний (пор.)	Алюминий (пудра)
Калия хлорат	1,1	1,8	3,2	4,5	4,5
Калия перхлорат	1,2	2,9	4,2	4,4	5
Калия нитрат	3,6	5	5	4,6	5
Калия хлорат	Калия роданид	Реальгар	Парафин	Нафталин	
	0,5	0,6	1,1	1,3	
Калия хлорат	Кровяная соль жёлт.	Сурьмы (III) сульфид		Графит	
	2,2	3,5		>10	

Для сравнения дымный порох выдерживает удар до  $2,8 \text{ кг}/\text{см}^2$ , а тринитротолуол – около  $10 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Так что можете смело тротиловой шашкой колоть орехи на кухне. Чтобы взорвать нитродиглицероль, надо случайно уронить на него гирю массой в 2 кг с высоты 180 см; гремучая ртуть детонирует при падении того же груза с высоты 5 см, нитроглицерин – 4 см, а для взрыва йодистого азота иногда достаточно на него сильно подуть.



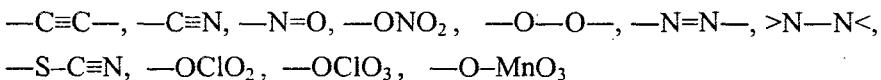
Вы же можете испытать сомнительный состав молотком на металлической пластинке прежде, чем начнёте им набивать корпус ракеты или огненного фонтана.

|| Даже если Вам это очень понравится, не увеличивайте на веску испытуемого состава более 50 мг, а чтобы не было мучительно больно, не подставляйте пальцы.



Известно, что порошковые пиротехнические смеси обычно более чувствительны к удару, чем спрессованные или обработанные цементатором.

Способность составов реагировать на первичный тепловой импульс, как и их детонационные свойства во многом зависят от наличия в структуре реагирующих веществ определённых молекулярных фрагментов:



Эту закономерность обнаружил ещё в 1900 г. первый Нобелевский лауреат по химии нидерландец Якоб Вант-Гофф (1852-1911) (прошу не путать с его земляком живописцем Винсентом Ван-Гогом, не дожившим до этого славного события 10 лет).

Если такие остатки содержатся в структуре окислителя и восстановителя, то чувствительность реагирующей смеси резко возрастает, к примеру, состав  $\text{KClO}_3 + \text{KSCN}$  (56:44) очень взрывоопасен.

Ещё агрессивнее ведут себя вещества, содержащие в одной молекуле несколько подобных фрагментов, например, тринитротолуол, нитроглицерин или пероксид ацетона.

На изменение чувствительности пиротехнических составов и скорость их горения существенное влияние оказывают физико-химические факторы.

Так, повышение дисперсности компонентов до определённой степени способствует облегчению воспламенению горючей смеси. А прессование или введение теплопроводных и теплоёмких компонентов (в частности, металлов) напротив делает составы менее восприимчивыми к температурному импульсу в силу оттока тепловой энергии и перераспределению её на большую массу реагирующего вещества.

Прессование снижает скорость горения композиций, так как затрудняет проникновение раскалённых газов через их поверхность. В значительной степени этому способствует введение в пиротехнические смеси пластичных смол типа канифоли или горючих масел.

Включение флегматизаторов и пластификаторов типа вазелина, минеральных масел, парафина, стеарина и различных смол, кроме того, уменьшает чувствительность реакционных составов к трению.

Инертные вещества, пламенные красители, химические стабилизаторы (различные карбонаты) также способствуют снижению механической чувствительности пиротехнических смесей.

Напротив, примеси твёрдых веществ (чаще песка или дроблённого стекла), как, например, в спичках, резко повышают чувствительность подобных изделий к трению.

Повышение исходной температуры состава, а также внешнего давления, или горение в замкнутом пространстве резко увеличивают скорость сгорания сравнительно безобидных веществ и часто способствуют их детонации. Подобный эффект наблюдается при возгорании даже в открытом состоянии большого количества пиротехнической смеси (>10 кг), приводящего к взрыву.

## 1.6. Храните деньги в сберегательной кассе

**Е**сли, вняв совету государства, деньги кто-то и хранит в сберегательной кассе, то, как показала многовековая практика, пиротехнические составы лучше сохранять в виде бумажных прописей, чем смешанного порошка.

Действительно в силу химических и физических факторов грозные компоненты стареют и даже могут становиться опасными.

Постоянные колебания температуры и влажности воздуха из-за набухания и растрескивания составов приводят к изменению их плотности и структуры. Порой этого достаточно для взрыва ракеты на старте.

Некоторые «рабочие вещества» в интервале колебания температур меняют агрегатное состояние. Так, нитроглицерин, входящий в разные композиции бездымных порохов и являющийся частым компонентом твёрдого ракетного топлива, замерзает при температуре ниже 12°C и приобретает особую чувствительность к механическим воздействиям, а в оттаявшем состоянии разрыхляет состав, резко увеличивая площадь его горения. Поэтому в твёрдотопливных ракетах, стоящих на боевом дежурстве, строго поддерживается определённая температура и эта статья расходов значительно превышает затраты на охрану подобных объектов.

В силу гигроскопичности компонентов и склонности их к гидратообразованию, некоторые составы при неправильном хранении теряют горючие свойства.

Для защиты пиротехнических изделий от действия влаги их часто покрывают защитной плёнкой из парафина, олифы или лака. Ещё эффективнее введение в их состав гидрофобных цементирующих компонентов.

Во влажной среде возможны самые нежелательные химические превращения пиротехнических компонентов. Так, входящие в состав активные металлы магний и алюминий образуют гидроокиси с выделением водорода. Возможно, разогревание и даже воспламенение подобных изделий, особенно содержащих магний. Обычно, эту реакцию ускоряют, присутствующие нитраты и тогда разложение сопровождается выделением аммиака.

Стойкость к влаге композиций, содержащих комбинации металлов Mg+Al, Cu+Zn, Al+Fe ещё меньше в силу гальванического разрушения защитной оксидной плёнки на их поверхности.

Хлоратные и перхлоратные смеси магния тем более не рекомендуются к длительному хранению в силу дополнительного катализитического воздействия этих окислителей. Введение в подобные составы аммониевых солей делает их ещё более нестабильными.

Композиции алюминия с перекисью бария в присутствии влаги разогреваются до кипения.

Если Вы любитель зимней рыбалки, то подобный эффект сможете приятно ощутить, изготовив нехитрую грелку и снарядив её смесью алюминиевой пудры с медным купоросом (1:10). Достаточно в неё плеснуть немного воды, и она несколько часов будет согревать Вас своим теплом.

Составы с железным порошком также являются нестойкими. В присутствии следов влаги и окислителей дисперсное железо быстро коррозирует, а дополнительное присутствие серы делает непригодными такие смеси уже через несколько недель. Для продления жизни этих композиций железный порошок предварительно пассивируют, например, оксидают в щелочном растворе селитры, воронят либо покрывают парафиновой плёнкой.

Описаны многочисленные случаи самовозгорания хлоратных порохов, содержащих бертолетову соль и серу. Дело в том, что даже

черенковая (кристаллическая) сера в присутствии окислителей и влаги способна постепенно реагировать до сернистой кислоты. Серный же цвет или коллоидальная сера в силу большой дисперсности окисляются ещё легче, что показывает лакмусовая проба на кислую реакцию. Все хлораты в кислой среде взрывоопасны (вспомните запал Кибальчича). Как установил химик Юнк (1913) опасность самовозгорания таких пиротехнических составов резко возрастает с введением в рецептуру нитрата свинца или сульфида сурьмы (антимония).

Для стабилизации подобных составов в качестве раскислителей вводят карбонаты. По этой же причине иногда их добавляют в композиции, содержащие органические нитропроизводные.

Совместное применение аммиачной селитры с бертолетовой солью запрещено не только при изготовлении «мирной» пиротехнической продукции, но и производстве боевых взрывчатых веществ. Стехиометрическая смесь этих продуктов взрывается при 120°C. А в ходе обменной реакции между входящими в состав солями образуется **хлорат аммония** – особо взрывчатое вещество. Описаны случаи его самодetonации даже при 30–40°C!

Случаи самовозгорания дымовых смесей, содержащих хлорид аммония и бертолетову соль, к счастью, не описаны, но теоретические предпосылки для этого есть.

В качестве стабилизаторов химической стойкости пироксилиновых порохов используют дифениламин и централиты – симметричные диалкилдифенилмочевины. Эти вещества связывают выделяющуюся при хранении азотную кислоту, препятствуя самовозгоранию бездымных порохов.

## Глава 2. Дымный двигатель прогресса

### 2.1. Лучше порох в пороховницах, чем дробь в ягодицах

**К**ак Вы уже знаете, калийная селитра с незапамятных времён нашла применение не только для консервирования копчёной колбасы, но и в производстве чёрного (дымного) пороха, представ-

ляющего собой тонкую смесь нитрата калия, древесного угля и серы, взрывающуюся при поджигании в замкнутом пространстве. Составы такого типа были, по-видимому, изобретены около 100 г. до н. э. в Китае. Они трактовались как результат соединения противоположных начал: «инь» и «ян» – селитры и серы, а сера по тем временам была воплощением подземных сил и ассоциировалась с вулканической деятельностью.



*Вам не приходилось видеть, как уголь или сера горят в плавленой селитре? Бросьте кусочек черенковой серы в пробирку с*



*расплавленным нитратом калия. Сера загорится ослепительно ярким белым пламенем с голубоватым оттенком и может прожечь стекло.*

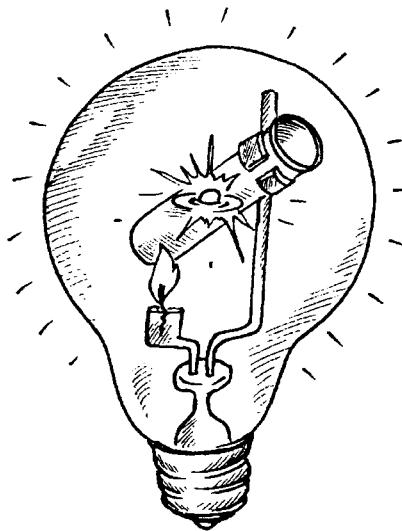


*|| Не забудьте подставить под прибор ёмкость с песком и, пожалуйста, уйдите с коврового покрытия.*

Первое описание порохоподобных смесей для фейерверков дано китайским учёным Сунь-Сымяо в 682 г. В военных целях поначалу порох применялся больше для устрашения грохотом взрывов. Однако уже к 1259 г. в «поднебесной империи» им стали заряжать «огненные копья» – прообраз огнестрельных ружей и ракет.

Не исключено, что лавры первооткрывателя могли бы принадлежать и Вам, живи Вы на пару тысяч лет раньше. Ведь сегодня любой школьник знает, что получить дымный порох можно, смешав тщательно измельчённые нитрат калия, черенковую серу и древесный уголь в соотношении 7:1:1. Если у Вас появится желание узнать, как изготавливают порох профессионалы, наберитесь терпения и дочитайте книгу до конца.

Как горючая смесь чёрный порох впервые описан византийским пиротехником Марком Греком в 1250 г. Его рецепт включал 77%



калийной селитры, 7,7% серы и 15,3% древесного угля (сост. 1, табл. 6). По-видимому, он же предложил смеси на основе калийной селитры в некоторых составах «греческого огня». Это зажигательное средство в виде серы со смолистыми веществами было известно ещё в VII в. Есть мнение, что столетие спустя арабы ввели в его состав селитру. По крайней мере, к 1290 г. на вооружении мавров помимо катапульт и баллист уже состояли первые мортиры — короткоствольные пушки, стреляющие каменными ядрами.



**Таблица 6. Разновидности дымного пороха на основе нитратов**

№ %	1 П. Марка Грека	2 П. Шварца	3 П. Берто	4 П. Абеля англ. минный	5 П. Сарро	6 П. Дебу	7 Галлоксилин	8	9	10
	П. скальн. Рюденберга									
Калия нитрат	77	48	84	66	79	77	65	37,5	70,6	30
Натрия нитрат		27,3								40
Сера	7,7	9,5	8	14	10	11		18,7	23,5	12
Сурьма								6,3		
Сурьмы (III) сульфид									5,9	
Уголь древесный	15,3	15,2	8	20	11	12	10			8
Древесные опилки							10			
Лигнит										4
Сегнетова соль										6
Кровяная соль жёлтая							15			
Крахмал								37,5		

Таблица 6. Продолжение

№ %	11	12	13	14	15	16	17	18	19
		П. белый		Пиролон	П. скальн. Пеймейера		П. Кюна минный	Литофактор	Саксифрагин минный
Калия нитрат	70,4	80	64		70,6		32,7		2
Натрия нитрат				52,5		75	16,3		
Натрия сульфат	10,2								
Бария нитрат								75	76
Сера	19,4		12	20	9,8	10	18,3	12,5	
Уголь древесный					11,8		32,7	12,5	22
Сажа			7						
Древесные опилки			17						
Дубовая кора				27,5					
Лигнит					7,8	15			
Сахароза		20							

Одно из первых свидетельств о применении пороха в качестве взрывчатого вещества (1242) мы находим у выдающегося алхимика английского монаха францисканского монастыря Роджера Бекона (1214-1294): «Можно производить в воздухе гром и молнию, гораздо более мощные, чем естественные...». Он описал применение пороха в Китае в X в. для изготовления ракет и зажигательных стрел,

предположил появление в будущем с его помощью «колесниц без лошадей, кораблей без парусов и вёсел, летательных снарядов». В свободное от основной работы время этот монастырский пиротехник разработал что-то типа пенсне, опередив на столетия открытие увеличительных линз.

В 1354 г. воспроизвёл рецепт пороха и изучил его метательные свойства ещё один смиренный слуга бо-



жий Бертольд Шварц, больше известный соотечественникам по бес-смертному произведению И. Ильфа и Е. Петрова «12 стульев» (Общежитие студентов-химиков имени монаха Бертольда Шварца... Пошутил. Имени товарища Семашко). По крайней мере, один из первых видов пороха увековечил его фамилию (сост. 2), а на его родине в Германии даже воздвигнут памятник благочестивому соотечественнику.

Первое изображение стреляющей пушки появилось в Европе на полотне батальной живописи, запечатлевшей победу англичан над французами в битве при Креси (1326), однако боевая летопись того времени этот факт упорно замалчивает, что может указывать на более позднее происхождение картины.

Начало применения пороховых ракет в России, по-видимому, следует отнести X-XII вв. Согласно упоминанию в Ипатьевской летописи о «живом огне» боевые ракеты использовались в битве с половцами (1184), хотя речь могла идти об огнемётных снарядах с зажигательной смесью, секрет изготовления которых русичи уже знали.

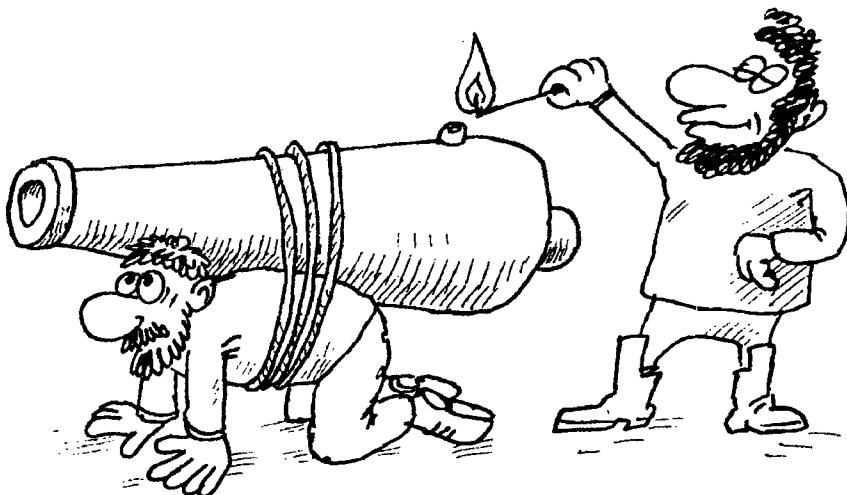
Первые в западной Европе огнестрельные орудия, основанные на баллистическом применении дымного пороха, подробно описаны в середине XIV в. в Германии, где к тому времени уже сложилась сеть мануфактур по производству пороха.

На Руси порох для военных целей стали изготавливать с 70-х годов XIV в. Как указывают исторические документы (1389) при Дмитрии Донском уже был наложен выпуск дымного отечественного пороха («взрывчатого зелья»), кроме того, многие его сорта завозились из-за границы.

«Пушкарское сословие» появилось при Иване III, а первым торжеством русской артиллерии было взятие крепости Казани под предводительством Ивана IV, больше известного под псевдонимом «Грозный». И даже А. С. Пушкин, по-видимому, обязан своей знаменитой фамилией далёкому прародителю – бомбардиру Григорию Пушкину, достойно сложившему голову на Куликовом поле и пушкарям Пушкиным, отличившимся особой храбростью и меткостью при осаде Казани.

Порох в то время назывался «зельем», а артиллерийские войска – «туром». Хозяйственной частью в них заведовал «пушкарский

приказ», в котором заседали бояре и думные дьяки. В помощь пушкарям назначался корпус рабочих – «податных ярыг». В мирное время все они проживали в «пушкарских слободах».



Первое применение дымного пороха в горновзрывном деле относят к 1627 г. при разработке штолни в словацком руднике. С 1632 г. аналогичные взрывные работы стали проводиться на серебряных рудниках в Швеции.

Наиболее выдающиеся взрывные работы с помощью пороха были выполнены во второй половине XIX в. в карьерах порта Фриуль возле Марселя и на рудниках Систиана недалеко от Триеста. Мощнейшие мины во Фриуле были взорваны в 1851 г. и 1857 г. в присутствии Наполеона III и великого русского князя Константина Николаевича. Эти мины содержали 32470 кг дымного пороха и дали при каждом взрыве более 100000 кубических метров камня. Из мин, взорванных в Систиане наиболее замечательны: №16 с зарядом в 13100 кг пороха, №18 массой 17700 кг и №12 с фантастическим весом 30000 кг.

Шесть веков продолжалось господство чёрного пороха в военном деле, при этом его состав, полученный в своё время эмпирическим путём, изменился мало: порох Бергло (сост. 3), Абеля (сост. 4), Сарро (сост. 5), Дебу (сост. 6) и другие (табл. 6).

Дымный порох – одно из выдающихся изобретений, оставивших глубокий след в истории человечества.

Такой порох и сегодня применяется для снаряжения охотничих патронов, производства огнепроводных (бикфордовых) шнурков, в горнорудном деле и, конечно, в пиротехнике.

В зависимости от назначения и условий сгорания состав дымного пороха может незначительно колебаться. Мировые стандарты чёрного пороха сложившиеся к началу XX в. представлены в таблице 7.

**Таблица 7. Мировые стандарты чёрного пороха к началу XX в.**

Страна, №	Россия					Англия		Германия	
	20	21	22	23	24	21	25	26	23
Калия нитрат	75	75	66,6	78	78	75	62	74	78
Сера	12,5	10	16,7	10	3	10	15	10	10
Уголь древесный	12,5	15	16,7	12	19	15	23	16	12
Тип древесины	Крушина								
Название	Пороховая мякоть	Военный	Минный	Охотничий	Бурый призматич.	Военный	Минный	Военный	Охотничий

Страна, №	Франция								Австрия	
	20	27	28	21	29	30	31	21	23	32
Калия нитрат	75	74	62	75	64	60	58	75	78	72
Сера	12,5	10,5	20	10	18	22	24	10	10	14
Уголь древесный	12,5	15,5	18	15	18	18	18	15	12	14
Тип древесины	Белое дерево	Ольха	Белое дерево						Ольха	
Название	Военный МС	Военный F	Минный обыкновенный	Минный мощный	Минный специальный 1	Минный специальный 2	Минный специальный 3	Подрывной ЕГ	Охотничий	Военный

Наибольшего единодушия различные страны достигли в производстве военного пороха (75:10:15) (сост. 21, 27), только в Австро-Венгерской империи он отличался несколько большим содержанием серы (72:14:14) (сост. 32). В охотничих сортах дымного пороха пропорция селитры, как правило, выше (78:10:12) (сост. 23). Напротив, во всех минных видах пороха содержание нитрата калия понижено (сост. 22, 25, 28-31).

Большинство видов дымного пороха включают чёрный древесный уголь с высоким содержанием углерода (>85%), однако известны специальные виды пороха, например, **бурый призматический (шоколадный)** (сост. 24), в технологии которого использован так называемый «шоколадный уголь» низкой температурной обработки древесины (150-180°C). Содержание серы в его составе минимальное (3%) так как входящий уголь включает много горючих органических веществ. Сила взрыва этого пороха повышена, чего нельзя сказать о скорости его сгорания, которая в 7 раз ниже, чем ружейного чёрного и крупного охотничьего. Пороха такого типа удачно использовались в крупнокалиберной (прежде всего морской) артиллерией.

К концу XIX в. Российская империя обладала большой сетью казённых заведений по выделки пороха и взрывчатых веществ на его основе: Михайловско-Шосткинский завод в Черниговской губернии Глуховского уезда, Казанский, Шлиссельбургский и каскад Охтинских заводов в бассейне Невы. Кроме того, существовали частные заводы, в основном производящие охотничий порох: Турпа в Финляндии, Екатерининский, отставного генерала Виннера близ станции Саблино и другие.

 **Дымный порох** - глянцевый (реже матовый) гранулированный продукт, с размером зёрен 1-10 мм чёрного цвета с сизым, голубоватым, сероватым или буроватым оттенком, в зависимости от степени отжига угля;  $d_{\text{гравимет}}$  0,91- 0,98,  $d_{\text{абсолют}}$  от 1,6 до 1,88;  $t_{\text{вспл.}}$  ~ 265-315°C. При прогрессивном нагреве  $t_{\text{вспл.}}$  ~ 280-290°C. Развиваемая температура горения 2730-3400°C. Чувствительность к удару незначительна (2 кг/см<sup>2</sup>). Максимальная скорость детонации до 1,0 км/с, резко возрастает в присутствии хлоратов. Гигроскопичен. Количество поглощаемой влаги до 15%. Безщербная регенерация высушиванием возможна при содержании влаги не более 5%. Белёсый порох от «выщелачивания» селитры, как правило, низкокачественный.

 Имейте в виду: хороший чёрный порох не раздавливается пальцами на ладони, не пачкает бумагу при пересыпании; сгорает быстро, не оставляя на плотной бумаге от малой кучки тёмного обгорелого пятна.

 По размеру гранул дымный охотничий порох выпускается отечественной промышленностью трёх марок от **мелкозернистого №1** до **крупнозернистого №3**.

Так называемая «пороховая мякоть» (сост. 20) – незернёный дымный порох, более чувствительна к внешним воздействиям и широко применяется в пиротехнике.

Промышленное гранулирование пороха включает стадии прессования с добавлением до 5-8% воды, дробления, полирования (округления) зёрен, сушки и сортировки. На порядок дешевле приготовить такой продукт самому. Для этого надо отдельно измельчённые и тщательно просеянные компоненты пороховой мякоти смешать с сильно разведенным нитролаком (3-5% от массы) и протереть стеклянной пробкой через сито. Использовать такой эрзац-порох можно после окончательного улетучивания запаха растворителя.

Чуть не забыл, знаменитый запах чёрного пороха, как и его дым, объясняются присутствием в составе взрывных газов взвеси сульфида калия, гидролизующегося с выделением сероводорода. Примесь образующихся полисульфидов состава  $K_2S_x$  ( $x=2-8$ ) дополняет композицию запаха, позволяя отличить его от несвежих яиц.

А вот известный в своё время **галлоксилиновый порох** (сост. 7) был получен заменой серы на смесь древесной муки с желтой кровяной солью  $[K_4Fe(CN)_6]$  и традиционного запаха не имеет.

Некоторые виды дымного пороха дополнительно содержат неорганические добавки: сурьму (сост. 8), её сульфид (сост. 9), сегнетову (сост. 10) и даже глауберову соль (сост. 11).

Известны многочисленные вариации дымного пороха, представляющие смеси нитратов с горючими веществами: древесными опилками (сост. 7, 13), дубовой корой (сост. 14) и даже сухими отрубями (табл. 6). Причём, не обязательно, чтобы порох был чёрным. Некогда весьма знаменитым был **белый порох**, содержащий крахмал (сост. 8) либо свекловичный сахар (сост. 12).

 Иногда мальчишки-хулиганы готовят из такого карамельного состава горючие шарики и ночью катают их по асфальту, пугая прохожих. Для этого они осторожно подплывают сахар, домешивают селитру (1:4 или 1:3), скатывают горячие шарики и, не доводя до полного застывания, вставляют в них спички до уровня головки, что облегчает воспламенение изделий. Но Вы так не делайте!

 В производстве пороха Пеймейера (сост. 15), Рюдонберга (сост. 10) и других (сост. 16) для минирования и взрывных работ в

своё время широко использовался бурый уголь (лигнит), поэтому такой порох также называли «бурым».

Некоторые современные сорта дымного пороха усилены взрывчатым веществом – нитратом гуанидина (сост. 372, 373, табл. 21).

Замена калийной селитры натриевой увеличивает мощность по-

роха и снижает его себестоимость: порох Шварца (сост. 2), минный порох Юона (сост. 17), скальный порох Рюденберга (сост. 10), порох для горных работ «пиропон» (сост. 14). Однако такие составы гигроскопичны, имеют ограниченный срок хранения и используются обычно в прессованном виде, что ограничивает механизированную закладку в шпуры.



Зато, благодаря своей гигроскопичности, натриевая и кальциевая селитра в смесях с аммиачной нашли применение в производстве **водосодержащих ВВ**. Эти современные взрывчатые средства описаны ниже. В отличие от представленных порохов они больше напоминают густой шампунь и не горят, но при действии капсюля мощно детонируют, причём, входящая в их состав вода только усиливает взрыв.

Натриевая селитра также входит в состав **предохранительных ВВ**, препятствующих возгоранию за счёт низкой температуры взрыва и пламегасящего эффекта.

Так, углениты 12ЦБ и Э-6 содержат смесь натриевой селитры с карбамидом, нитроэфирами (сенсибилизаторы, облегчающие детонацию), хлористым натрием (пламегаситель) и натрийкарбоксиметилцеллюлозой (желатинизатор). Они имеют низкую теплоту взры-

ва (Q) 2300 кДж/кг, ограниченную скорость детонации 1,9-2,0 км/с, и применяются в угольных шахтах, опасных по содержанию метана.

Отечественный ионит, германский **веттер-энергит А** и **веттер-карбонит С** содержат нитрат натрия, хлористый аммоний и нитроклетчатку, причем ионит пластифицирован коллоидием. Английский **керрифлекс** и **дайнаджекс** имеют аналогичный состав, но усилены аммиачной селитрой. При взрыве этих составов в ходе обменной реакции образуется ультрадисперсный хлористый натрий с сильным пламегасящим действием.

**Ионит** имеет низкую теплоту взрыва (1930 кДж/кг), небольшую скорость детонации (1,6-1,8 км/с) и применяется в виде на-кладных зарядов при дроблении негабаритных кусков породы в загазованных шахтах, для разрушения деревянных стоек и взрывного распыления воды.

В своё время натриевая селитра вместе с перхлоратом аммония широко использовалась для изготовления французских **каипинитов** и бельгийских **ионкитов**, выделяющих при взрыве хлористый аммоний. В ионкиты дополнительно вводится гаситель пламени – хлористый натрий.

Нитрат натрия был частым компонентом в составе так называемых **«пороховых динамитов»** с пониженным дробящим эффектом: **кадмит, петролит, динамит Нобеля №2,А.**

Взрывчатые вещества на основе нитрата бария  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  обладают большой прогрессивностью горения, образуют при выстреле меньший нагар и значительно меньше дымят. Эти полезные качества позволили в своё время широко использовать их в технологии **«малодымных»** порохов. Однако высокая температура воспламенения и относительно низкая мощность взрыва отчасти ограничили применение барневых **«порохов»**. В их числе **артиллерийский BN, литофактор** (сост. 18), **саксифрагин** (сост. 19). Нитрат бария иногда используется в качестве окислительной присадки в некоторых сортах пироксилинового пороха, например, **французский охотничий марок R, S и M.**

Нитрат свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  нашёл применение в качестве смесевого взрывчатого вещества **макарита**. В некоторых странах он и сегодня используется в производстве детонаторов, но составы на его основе плохо хранятся во влажной среде. Наиболее широко они

востребованы в мирной пиротехнике и, прежде всего, в устройстве фейерверков, в частности, для изготовления огненного дождя или золотых колосьев.

Близкий по взрывчатым свойствам нитрат олова  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$  склонен к гидратообразованию, поэтому в пиротехнике обычно не применяется, однако в сухом виде он детонирует при резком нагревании и при ударе. Жаль, что порох на его основе даже в пороховнице вряд ли можно сохранить сухим.

## 2.2. Бертолетовый кошмар

**III** от день 12 мая 1899 г. не предвещал для жителей Сент-Галенса близ Ливерпуля ничего плохого, но случилось не-предвиденное...

Каким-то образом искра от бочки, которую закатывали в цех, попала на сухую деревянную раму кристаллизатора, пропитанную бертолетовой солью. Мгновенно вспыхнуло пламя и уже через несколько минут 156 т драгоценного продукта оказалось во власти стихии.

Бушующий огонь охватил всё здание завода. Невероятный жар вызвал разложение бертолетовой соли, расплавленные потоки которой сжигали всё на своём пути. От выделившегося кислорода заводские постройки раскалились добела и больше напоминали пылающую доменную печь. Огромное пламя высотой свыше 200 м с рёвом уносилось в чёрное небо. Мгновенно, как спички, сгорели большие передвижные подъёмные краны...

И вдруг всё взорвалось! Двойной ужасающей силы взрыв со-крушил вдребезги завод, сравнял с землёй окружающие постройки, в том числе фабрику по производству серной кислоты и разрушил соседнее газохранилище, превратив его руины в грандиозный факел. Падающие обломки подожгли уцелевшие дома.

От страшного удара земля всколыхнулась как при землетрясении. К несчастью, вагоны, проходившего вдалеке пассажирского поезда, сошли с рельс, что ещё больше усугубило катастрофу...

А как всё хорошо начиналось... В 70-е годы XVIII в. французские химики и близкие друзья Антуан Лавуазье (1743-1794) и Клод

Бертолле (1748-1822) изобрели взрывчатую смесь на основе ими же открытого хлората калия (1785) и организовали её производство. Соль скромно назвали «бертолетовой».

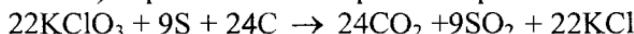
Судьба дважды спасала этих великих изобретателей от верной смерти во время грандиозных взрывов на подшефных бертолетовых заводах. Однако А. Лавуазье решил рискнуть третий раз и в ущерб химии занялся большой политикой, а вскоре (1794) был казнён якобинцами.



Сегодня бертолетова соль стала своеобразным символом пиротехники – не зря наиболее продвинутых её служителей иногда дразнят «бертолетами».

Знаменитый порох Бертолле (сост. 33, табл. 8) был разработан (1786) на базе пороховой мякоти (75:12,5:12,5) путём замены селитры на хлорат калия. По силе взрыва новый порох превосходил все известные на то время. Однако его широкое распространение ограничивалось повышенной склонностью к детонации и опасностью возгорания при хранении во влажной среде.

Полное горение такого пороха, как установлено, протекает в другом соотношении ингредиентов (82,4: 8,8: 8,8) (сост. 34, порох Коссиини). Уравнение его взрывного разложения имеет вид:



$$V_0 = 225 \text{ л/кг}, t = 3866^\circ\text{C}, f = 3547 \text{ кг/см}^2, P = 406,2 \text{ т/м}$$

Таблица 8. Составы хлоратных ВВ

Таблица 8. Продолжение

№ %	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
	ЗападноКибальчича		Топливные ВВ					ОН №3 Прометей	ВВ Стритта (шеддиты)	
			Хлорат-3						ОН №1/41	ОН №1/60 bis
Калия хлорат	74	74,2	90	75	91	90	90	81	80	80
Марганца диоксид								9		
Нитробензол								5		
Нитронафталин									12	13
Динитротолуол										2
Древесные опилки				25						
Сахароза		25,8	10							
Лактоза	26									
Касторовое масло									8	5
Нефть								3		
Вазелин						10	5			
Воск							5			
Скипидар								2		
Керосин					9					

№ %	Взрывчатые вещества Стритта (шеддиты)									
	ОН №2	ОН №4	ОН №5	ОН №5 bis	ОН №6 a	ОН №6 b	ОН №6 c	ОН №7	ОН №8	ОН №9
	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
Калия хлорат	79	90			90	90	89			
Натрия хлорат			79	79				90	90	58,6
Нитронафталин	1									
Динитротолуол	15		16	2						
Тринитротолуол					14					41,4
Касторовое масло	5		5	5						
Вазелин							3	4	3	
Нефть						3				
Парафин		10			7	7	5	7	10	
Битум							2			

По сравнению с аналогичным порохом на калийной селитре этот состав имеет почти в два раза более высокий потенциал и значительно превосходит его по силе взрывного действия.

В присутствии восстановителей ( $Sb_2S_3$ ,  $As_2S_2$ ,  $As_2S_3$ ,  $Cu_2S$ , C, S, P, Mg, Sb, Zn и других), а также многих органических веществ, хлорат калия взрывается от трения или удара (сост. 35-38).

К. Бертолле со своим учеником М. Бертло добился снаряжения французских торпед и гранат смесью бертолетовой соли с серой (сост. 35), хотя история сохранила для нас этот взрывчатый состав как «смесь Матюкевича». Скорость его детонации составляет 1,6 км/с.

 *Лучше понять ощущение авторов Вы сможете, осторожно растирая смесь 1 г хлората калия и 0,5 г черенковой серы в ступке. Предупреждаю, что этот опыт не для слабонервных, так как вся процедура сопровождается канонадой выстрелов. Проводить его следует под тягой и в защитной маске. Не рекомендую увеличивать загрузку, чтобы эффект из акустического не превратился в какой-нибудь другой. Ай да Матюкевич!*

Знаменитые «спички Бертолле» представляли собой сцементированную смесь бертолетовой соли и серы на деревянных палочках. Они зажигались прикосновением к прилагаемому в комплекте асбесту, пропитанному концентрированной серной кислотой.

 || Представляю, как носить такие спички в заднем кармане брюк.

Смеси хлората калия с желтой кровяной солью  $K_4Fe(CN)_6$  (сост. 39) или роданидом калия  $KSCN$  (сост. 40) в своё время применялись в качестве минных и скальных ВВ большой мощности, но отличались повышенной взрывоопасностью.

Разработанные в короткий срок хлоратные пороха Горсли, Поля, Гаффенеггера, Гана, как и самого Бертолле, по баллистическим характеристикам не удовлетворяли артиллерийским требованиям из-за очень высокой скорости горения и чрезмерно развивающего давления в орудии. Высокая чувствительность к удару ограничивала их применение в горнорудном деле.

Вместе с тем, хлоратные пороха широко применялись на калийных карьерах в Германии.

Для снижения близантных свойств этих порохов использовались попытки частичной замены хлоратов калийной селитрой, например, пороха Эдгарда, Кнафеля, Вриля, Ниссера, Шарпа и Смита. Ружейный порох Мелло представлял собой бумажные полоски, пропитанные хлоратным составом. Можете попробовать. Этот мощный порох готовится абсолютно несложно.

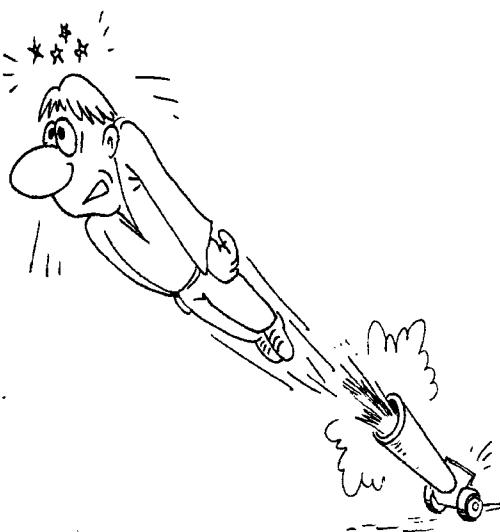
Относительно «спокойный» порох двойного действия Е. Тюрпена состоял из смеси окислителей хлората и нитрата калия с двуокисью марганца, пластифицированной гудроном. Такой «порох» при поджигании энергично горит, а под действием капсюля-детонатора превращается в грозное бризантное вещество.

Мощность хлоратной смеси можно значительно увеличить, используя в качестве горючего материала декстрин (сост. 41), лактозу (сост. 42) или свекловичный сахар: **порох д'Ожанда** (сост. 39), **запал Кибальчича** или **белый порох** (сост. 43, 44).

Применение в подобных составах древесной пыли позволяет повысить скорость детонации до 2,6 км/с (сост. 45), а жидкых углеводородов, например, керосина – до 3,6 км/с (**хлоратит-3**, сост. 46).

На уровне хлоратита-3 надёжно работает ещё одно популярное «топливное ВВ», содержащее вазелин (сост. 47). Несмотря на простоту приготовления (достаточно перемешать компоненты в пластиковом мешке) и приличные детонационные характеристики, его применение ограничено относительно низкой живучестью (в жаркое время года, как правило, несколько суток). Для надёжной детонации это ВВ помещают в жёсткий контейнер.

Более стабильно при хранении хлоратное топливное ВВ с добавлением воска (сост. 48), которое иногда за внешнее сходство называют «пластиковой хлоратной взрывчаткой». Эта несложная композиция имеет относительную плотность 1,3, поэтому быстро тонет в воде, не боится длительного контакта с ней, а по бризантным качествам не уступает многим известным ВВ.



 Для её приготовления воск и вазелин растворяют в бензине и этой жидкостью пропитывают измельчённую бертолетову соль. Размешивают массу до однородного состояния и оставляют на некоторое время на воздухе для испарения растворителя.

 По консистенции это топливное ВВ слегка напоминает пластилин. К сожалению, больше оно ничем его не напоминает.

В 1881 г. запатентован взрывчатый состав **рэкарок**, получаемый пропиткой хлората калия в хлопчатобумажных мешках нитробензолом либо раствором каменноугольной смолы в сероуглероде. Более 100000 кг этого вещества было использовано для взрыва знаменитого Нью-Йоркского рифа.

Прославленный английский «**Прометей**» Г. Шпренгеля (1871) представлял собой прессованную смесь хлората калия с двуокисью марганца, пропитанную непосредственно перед употреблением «коктейлем» из нитробензола, скипидара и нефти. Это ВВ во Франции нашло применение под названием «**О№3**» (сост. 49).

В своё время из хлоратных ВВ наиболее употребительны были **вещества Стратта** (знаменитые **шеддиты**) – смеси порошкообразных хлоратов калия и натрия с раствором нитронафталина или ди-, тринитротолуола в кастрономическом масле. В качестве пластификаторов вместо кастрономического масла также применяют вазелин, парафин и нефтяные масла (сост. 50-60).

Эти ВВ по мощности эквивалентны динамитам, но более устойчивы к удару и не боятся действия холода. Взрываются они от капсюля-детонатора. **Вещество Стратта «О№2»** (сост. 52) имеет взрывной потенциал 5920 т/м и среднюю скорость детонации 2,75 км/с.

**Шеддиты**, изготовленные на хлорате натрия, обладают большей мощностью ( $f < 7360$ ). Их себестоимость несколько ниже, однако, они гигроскопичны и требуют тщательного парафинирования зарядов (сост. 54, 55, 59-61).

Наиболее широко во Франции применялись составы марки «**О№5**» (сост. 54, 55) и «**О№8**» (сост. 60). Их использовали в шахтах и карьерах, не содержащих рудничного газа, а также для ракет, рассеивающих градовые тучи.

Некоторые хлораты способны детонировать при нагревании и ударе. Особо взрывоопасен хлорат аммония  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$ , бесцветные иглы которого самодetonируют при  $102^\circ\text{C}$  (в смесях значительно ниже, вплоть до  $30\text{-}40^\circ\text{C}$ ) и механическом воздействии. Этот продукт может накапливаться при неправильном хранении в пиротехнических составах, содержащих одновременно бертолетову и любые аммонийные соли (очень опасно присутствие аммиачной селитры).

-  ✓ Концентрированная хлорноватая кислота  $\text{HClO}_3$  – густая бесцветная жидкость. Она бурно разлагается уже при  $40^\circ\text{C}$  и является настолько сильным окислителем, что в контакте с ней бумага, вата, сахар, сера, фосфор и многие органические вещества воспламеняются (иногда со взрывом). Это же происходит при обработке любого хлоратного состава концентрированной серной кислотой.
- ✓ Бромат аммония  $\text{NH}_4\text{BrO}_3$  – бесцветные гексагональные кристаллы, растворимые в воде и спиртах. Очень взрывоопасен, легко детонирует при нагревании или воздействии капсюля.

### 2.3. Альтернатива – это хорошо

С первого дня появления бертолетовой соли учёные ломали голову, чем бы её заменить за необузданый нрав.

В 1885 г. А. Нобель получил патент на применение перхлоратов для артиллерийских порохов (сост. 62, табл. 9).

Дело в том, что составы, содержащие вместо опасной бертолетовой соли перхлорат калия  $\text{KClO}_4$ , более стабильны при хранении и менее чувствительны в обращении. Они выделяют при горении или взрыве больший объём газов, но и требуют более мощной детонации.

В числе таких ВВ порох Паузлла (сост. 63), **пермоннты**, **пиродуалиты** и **вещества Жирара**, которые в настоящее время практически не применяются (сост. 64-66).

Ещё полезнее для пиротехники оказалось открытие перхлората аммония  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . Его стехиометрические смеси с тротилом ( $Q = 5550 \text{ кДж/кг}$ , сост. 67) и с парафином ( $Q = 5230 \text{ кДж/кг}$ , сост. 68) значительно более «энергоёмки», чем аналогичные составы с аммиачной селитрой ( $4190 \text{ кДж/кг}$  и  $3770 \text{ кДж/кг}$  соответственно). Из ВВ на его основе заслуживают внимания **карбониты**, пороха Келлоу

(сост. 69), Каннеля, вещества Альвизи, перхлоратные шеддиты (сост. 70, 71), ионкиты (сост. 72-74), вещества Лёра, каипиниты (сост. 75, 76), карбогели и карлиты (сост. 240).

**Таблица 9. Составы перхлоратных ВВ**

№ %	62	63	64	65	66	67	68	69
	Порох Нонеля	Порох Глауда						Порох Келю
Калия нитрат		5,8						50
Калия перхлорат	85	69,2	71	72	70			
Аммония перхлорат						68,5	91	25
Тринитротолуол						31,5		
Сера		12,5						12,5
Уголь древесный	15	12,5						12,5
Сахароза					30			
Лактоза			29					
Декстрин				28				
Парафин							9	

№ %	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79
	Шеддиты				Ионкиты			Каипиниты		
	Тип 1	Тип 2	O № 9	O № 10	O № 11	O № 12	O № 13			
Натрия нитрат		30	30	58	58	28	31			
Натрия хлорид			5	4	4					
Аммония нитрат			17,5							
Аммония перхлорат	82	50	15	18	18	38	41	86		
Бария нитрат			10							
Магния перхлорат										65
Гидразина перхлорат									75,4	
Динитротолуол	13	15								
Тринитротолуол			22,5	20	10	34			24,6	
Тринитрофталини					10		28			
Древесные опилки										35
Касторовое масло	5	5								
Асфальт							14			

Шеддиты с перхлоратом аммония бывают двух типов и обладают могучим бризантным действием. По силе взрыва «типа 1» (сост. 70) близок к легендарному «грешущему студню» ( $f = 9576$  кг/см $^2$ ), скорость его детонации достигает 4,02 км/с при относительной плотности 1,04. Его предельная плотность – 1,33, за которой

детонационные свойства вырождаются. Этот показатель ниже, чем для веществ **Стритта**, содержащих хлораты.

К сожалению, при длительном хранении из-за усадки и спекания плотность таких составов сильно увеличивается, поэтому старые инструкции даже предусматривали необходимость тщательно разминать руками взрывные патроны перед употреблением.

Применение перхлоратных ВВ в шахтах ограничивается выделением хлористого водорода (1 кг шеддита типа I образует при взрыве 156 л этого газа).

Наоборот, в своё время, данное свойство нашло применение при разработке на базе перхлората аммония первых предохранительных ВВ – **бельгийских ионкитов** (сост. 72-74) и **французских каипинитов** (сост. 75, 76). Эти составы дополнительно содержат натриевую селитру и выделяют при взрыве мелкодисперсный пламегаситель – хлористый натрий. Поначалу ионкиты усиливали хлористым натрием в свободном виде.

В настоящее время перхлорат аммония широко применяется в производстве гелеобразных водосодержащих американских **карбогелей №5, 10 15**, а также предохранительных **японских карлитов**, содержащих в качестве основного ВВ амиачную селитру.

Кстати, популярный у японских горняков зелёный карлит по составу мало отличается от **ионкита О№9**, используемого во Франции и в Бельгии ещё до первой мировой войны (сост. 72).

Вообще, при наличии перхлората аммония приготовить взрывчатое вещество несложно, достаточно осторожно смешать его с асфальтом (6:1) (сост. 77).

Всё больше находят применение «новые» перхлоратные соли. Так, **перхлорат гидразина** ( $N_2H_5ClO_4$ ), сенсибилизованный тротилом (24,6%), становится эффективнее последнего в чистом виде в полтора раза ( $V_o = 795 \text{ л}/\text{кг}, Q = 6090 \text{ кДж}/\text{кг}$ , сост. 78). **Перхлораты нитрозила** ( $NOClO_4$ ) и **нитрония** ( $NO_2ClO_4$ ), содержащие 62,2% и 66,7% связанного кислорода, наряду с перхлоратом аммония являются главными окислительными компонентами современных смесевых твёрдотопливных ракет.

Некоторые неорганические перхлораты обладают взрывчатыми свойствами. Так, **перхлорат магния**  $Mg(ClO_4)_2$  (ангидрон), не-

смотря на высокую гигроскопичность, в сухом виде взрывается от сильного удара ( $t_{разл}$  251°C), а в смеси с древесными опилками представляет неплохое взрывчатое вещество с низкой скоростью детонации, которое, к сожалению, длительно не хранится (сост. 79).

Перхлораты тяжелых металлов ещё более склонны к детонации.

Большинство органических растворов перхлоратов также взрывоопасны.

- ✓ **Перхлорат серебра**  $\text{AgClO}_4$  хорошо растворим во многих органических жидкостях (глицерине, нитробензоле, нитрометане), образуя легко детонирующие растворы. Большинство его комплексов с органическими веществами очень взрывоопасны, например,  $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ,  $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ .
- ✓ **Перхлорат кремния** ввиду крайней неустойчивости в индивидуальном состоянии не получен, но был выделен в виде исключительно взрывчатых двойных солей с пиридином  $\text{Si}(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  и ацетонитрилом  $\text{Si}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .
- ✓ **Хлорная кислота безводная**  $\text{HClO}_4$  открыта Стадионом и исследована Роско. Бесцветная подвижная летучая жидкость, дымящая на воздухе ( $d = 1,78$ ), мало устойчива, иногда взрывается просто при хранении. Выше 92°C мощно детонирует, также взрывается от соприкосновения с углем, бумагой, древесиной и медицинским эфиром.
- ✓ **Хлорной кислоты моногидрат**  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $t_{пл}$  50°C) более стабилен (иногда его рассматривают как перхлорат оксония  $[\text{H}_3\text{O}] \text{ClO}_4$ ), однако в присутствии окисляющихся веществ он детонирует.
- ✓ **Фторперхлорат**  $\text{FClO}_4$  и **хлорперхлорат**  $\text{ClClO}_4$ , получаемые взаимодействием соответствующих галогенов с хлорной кислотой или её солями, крайне взрывчатые вещества даже при низких температурах.
- ✓ Обработкой перхлоратных солей тяжёлых металлов хлороформом в присутствии хлористого водорода получают бесцветную взрывчатую жидкость состава  $\text{Cl}_3\text{CClO}_4$  ( $t_{пл}$  -55°C), детонирующую при встряхивании и нагревании выше 40°C.
- ✓ **Перхлорат хромила (диоксид-диперхлорат хрома)**  $\text{CrO}_2(\text{ClO}_4)_2$  – красная тяжёлая жидкость,  $t_{пл}$ . -1°C, выше 90°C на воздухе взрывается, в присутствии горючих веществ детонирует.

Склонность к детонации также проявляют многие соли бромной, йодной и хлористой кислот особенно с тяжёлыми металлами.

Так, **хлорит серебра** и **хлорит свинца** (соли хлористой кислоты  $\text{HClO}_2$ ) очень взрывоопасны. Они легко детонируют при нагревании или ударе.

Для взрыва **периодата аммония** или **органических йодокси-производных** достаточно их нагреть.

- ✓ **Хлорит свинца**  $Pb(ClO_2)_2$  – желтые тетрагональные кристаллы, мало растворимые в воде (0,095% при 20°C и 0,42% при 100°C). Реагирует со щёлочью. Дetonирует при 126°C, трении или ударе.
- ✓ **Перидат аммония**  $NH_4JO_4$  взрывается при нагревании и представляет собой бесцветные тетрагональные кристаллы ( $d = 3,056$ ), растворимые в воде (2,7% при 16°C).
- ✓ **Йодоксибензол**  $C_6H_5JO_2$  – иглы из воды, легко растворим в бензоле, хлороформе, уксусной кислоте, не растворим в этаноле. Detонирует при 236–237°C.
- ✓ **Йодозобензол**  $C_6H_5JO$  – жёлтый порошок, растворимый в воде и этаноле; при 210°C взрывается.

## Глава 3. В помощь огороднику

### 3.1. Удобрение против сорняков

**О**казывается, после нехитрого усовершенствования можно приспособить аммиачную селитру не только в качестве удобрения, но и для уничтожения сорняков, правда... самым радикальным способом.

Дело в том, что не все огородники-любители, хоть раз удобрявшие землю и державшие в руках эту селитру ( $NH_4NO_3$ ), знают, что смеси на её основе на сегодняшний день являются наиболее распространёнными промышленными взрывчатыми веществами, а любой цветочный магазин, где она сложена мешками, представляет реальную угрозу для жителей соседнего квартала.

Данная соль в чистом виде вполне стабильна и взрывается только под действием очень мощного детонатора, однако иногда трагедия случается и без него. Быстрое нагревание нитрата аммония выше 220°C может закончиться катастрофой.

Так, во время железнодорожной аварии (Трасквуд, США, 1960) загорелся вагон с аммиачной селитрой, упакованной в мешки. Грандиозный взрыв в доли секунды расправился с остальными 23 вагонами.

Печально закончился пожар в упаковочном отделении аммиачной селитры (Оклахома, США, 1973). Продукт хранился насыпью в помещении, обшитом фанерой и гофрированным алюминием. Это здание по своему составу больше напоминало огромный заряд взрывчатого аммонала, что и доказал огонь.

Загорание селитры в отделении грануляции фирмы «Атлас Паудер» (США, 1974) также спровоцировало мощнейший взрыв.

Вместе с тем, взорвать аммиачную селитру даже с помощью детонатора - дело неблагодарное. Сухой брикет селитры в бумажной оболочке, запрессованный в форме цилиндра диаметром 80 мм и плотностью 0,8, устойчиво детонирует только от 15 г гексогена. Развить такое давление с помощью молотка тем более не реально. При желании всё же можно спровоцировать взрыв аммиачной селитры даже стандартным детонатором №8, правда, для этого нужно запрессовать её навеску в отверстие стальной болванки.

    *Проще всего аммиачную селитру поджечь, причём, как ни странно, с помощью воды. Для этого приготовьте смесь, состоящую из 5 г аммиачной селитры, 1 г хлорида аммония и 0,5 г цинковой пыли. Сформируйте из этого состава конус и капните на него несколько капель воды. Начнётся бурная реакция с голубым искристым пламенем и обильным выделением густого белого дыма. Этот состав часто применяют в качестве запала (сост. 766), поэтому хранить такую смесь категорически запрещено!*

Температура взрыва аммиачной селитры, равная 1051°C, является, пожалуй, наиболее низкой из всех известных для взрывчатых веществ. Это позволило создать на её основе огромный арсенал так называемых «**антигризутных**» смесей («гризой» в старину называли рудничный газ), не вызывающих воспламенение горючих газов или взрывоопасной пыли. Термин принят Конгрессом прикладной химии в 1906 г., хотя в России он широко использовался ещё в конце XIX в.

Благодаря работам Маляра и Анри Ле Шателье (1850-1936) было установлено, что использовать огонь в загазованных штолнях значительно опаснее, чем производить плановые подрывы. Дело в том, что температура воспламенения шахтных газов обратно пропорционально зависит от продолжительности теплового воздействия. Так, при 650°C контакт должен составлять более 10 секунд, а при 1000°C – около 1 секунды. Учитывая короткий период детонации, в загазованных рудниках вполне безвредно могут применяться ВВ, развивающие температуру не выше 1500-1900°C. Для снижения температуры взрыва в своё время применяли «водянную забив-

ку» скважин, добавляли соли с кристаллизационной водой, но самые лучшие результаты показали составы с аммиачной селитрой.

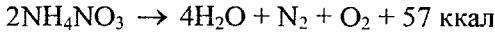


Оказывается, что детонация антигризутных веществ в загазованной шахте более безопасна, чем курение в местах, не предусмотренных для этого, и тем более, если рядом нет урны для окурков.

Столь широкое использование взрывчатых веществ на основе нитрата аммония связано с доступностью и низкой себестоимостью самой селитры, а также безопасностью этих составов в переработке и обращении. Кроме того, эти смеси отличаются большим объёмом выделяющихся неядовитых газов при низкой температуре взрыва, что делает их незаменимыми в горнодобывающей промышленности. Подобные взрывчатые композиции можно сгруппировать следующим образом (табл. 10-15):

- с горючими невзрывчатыми веществами, в том числе гранулированные («простейшие ВВ», АН-ФО или АС-ДТ, динамоны, игданиты, гранулиты и другие);
- с алюминием или другими металлами (аммоалы);
- с тротилом или другими нитросоединениями (аммониты);
- гранулированные аммоалы (граммоналы) и аммониты (граммониты);
- водосодержащие составы, пластифицированные водным гелем (акватолы, акваниты, акваналы, slurry).

Взрывчатые вещества на основе аммиачной селитры были предложены почти одновременно с динамитами шведами И. Норбином и И. Ольсеном (1867). Основная реакция разложения селитры протекает с положительным кислородным балансом:



Это позволяет включать в подобные составы горючие вещества, которые увеличивают объём выделяемых при взрыве газов, и облегчают детонацию.

Первоначально такие смеси помимо селитры включали древесный уголь (сост. 80, 82), часто в комбинации с серой (сост. 83), сульфатами (сост. 83, 84) или оксалатами (сост. 85). Широко использовались горючие органические добавки: торф (сост. 81), древесные опилки (сост. 86-88), ржаная мука и крахмал (сост. 89, 90), а также различные смолы (сост. 93-97) (табл. 10).

**Таблица 10. Простейшие взрывчатые смеси на основе аммиачной селитры**

%	№	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
Аммония нитрат		88	88	93	64	89	38	60	85	75	73	65
Калия нитрат							35	29				
Бария нитрат									—		19	
Аммония сульфат					8	6						
Меди (II) сульфат					8							
Аммония оксалат							10					
Сера					2		5	3				2
Уголь древесный	12		7	18			12	4				20
Опилки древесные								4	15	5		
Крахмал											8	9
Парафин												4
Торф			12									
Анилина г/х						5				20		
%	№	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101
Аммония нитрат	80	90	90	95	70	70	91	94	92	80	95	
Калия нитрат							4	2				
Калия хлорат											20	
Калия бихромат											2	
Натрия нитрат						20	25					
Уголь древесный									4			
Нафталин										6		
Смола			10	5	10	5	5					
Мочевина	20	10										5
Парафин												
%	№	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112
Аммония нитрат	94	90	90	48	44	75	80	80	78	60	72	
Натрия нитрат				49	45							
Уголь древесный										15	15	
Сера											5	
Алюминий									15	6	40	6
Ферросилиций								15				
Свинца диоксид												1
Уротропин		9	10									
Абietиновая к-та		1										
Кальция формнат						25						
Аммония стеарат				3	2							
Анилина г/х	6											
Масло машинное					7			5				
Дизельное топливо								5				
Известь негашён.												1
Стекло (порошок)									1			

Таблица 10. Продолжение

%	№	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123
Аммония нитрат		86	72	75	72	81	86	80	88	90	70	94
Калия бихромат							3					
Уголь древесный			6	20	3	4	3	2	4	6	20	3
Алюминий		8	22	5	25	15	8	18	8	4	5	3
Цинк											5	
Стеарин		6										

Уже к 1869 г. Германия приступила к производству некоторых из этих веществ под общим названием «аммонкрут». Чуть позже Франция и Россия наладили выпуск «амиачных» и «амидных» порохов.

Для облегчения взрыва в некоторые такие составы дополнительно вводили сильные окислители (нитраты, бихроматы, хлораты) (сост. 85, 86, 95-100). К примеру сказать, **вестфалиты** представляли смеси амиачной и натриевой или калиевой селитры с резиной. Вещество пропитывали спиртовым раствором нитрата натрия, тщательно перемешивали и сухую, измельчённую массу фасовали в парафинированные патроны. Более поздние составы содержали бертолетову соль.



Известно весьма простое в изготовлении, но очень грозное ВВ из амиачной селитры с бертолетовой солью (сост. 100), однако в силу крайне высокой чувствительности ( $t_{взр} = 120^{\circ}\text{C}$ ) и неоднократных самоподрывов его производство повсеместно запрещено.

С 1900 г. в Австрии начали производить взрывчатое вещество **динамон**, содержащий в качестве горючего бурый уголь.

В 30-е годы XX в. в США наладили выпуск дисперсной амиачной селитры с парафином под названием **«нитроамон»** (сост. 101). Аналогичные взрывчатые смеси применялись и в Европе (сост. 90). В некоторых из них в качестве горючего компонента использовался нафталин (сост. 99) и анилин (сост. 84, 88, 102).

Хорошо зарекомендовали себя взрывчатые смеси селитры с формиатом натрия (сост. 107) и мочевиной (сост. 91, 92). Темпера та взрыва таких составов не превышает 3000 кДж/кг. Готовить эти смеси методом сплавления нельзя, так как в жидким состоянии компоненты реагируют друг с другом.

Другое дело - взрывчатые композиции аммиачной селитры с уротропином (сост. 103, 104). Их нагревают до 145°C и гранулируют. Состав 104 при относительной плотности 1,4 детонирует со скоростью 5,0 км/с. Добавление к этому ВВ всего 1% абиетиновой кислоты облегчает плавление и грануляцию смеси, а также повышает её взрывные характеристики (сост. 103). Заряд этого вещества диаметром 38 мм и длиной 30 см даже в бумажной упаковке детонирует со скоростью 5,7 км/с.

В своё время для шахтных работ широко применялись **ромиты** – смеси аммиачной селитры с бертолетовой солью и нафталином, приготавляемые на месте взрыва перед употреблением.

Под руководством Б. Д. Росси в 1936 г. в СССР был освоен выпуск **динамиона К**, содержавшего муку сосновой коры. Этот недорогой состав широко применялся для взрывных работ на рудниках Криворожья. В годы Великой Отечественной войны дополнительно был разработан и срочно внедрён в производство ряд динамонов на местном органическом сырье, включая жмых и торф (**динамоны Ж и Т**, сост. 81).

- ||| ✓ **Динамон Т (диннамон Т)** – серо-бурове ВВ, состоящее на 88% из аммиачной селитры с добавлением 12% тонкоизмельчённого торфа;  $d = 1,0$ . Обладает низкой себестоимостью. По силе фугасного действия превосходит тротил, уступая ему по остальным показателям; деформация в teste обжатия свинцового цилиндра – 13 мм; расширение свинцовой бомбы 340 мл; максимальная скорость детонации 2,9-3,5 км/с. Не чувствителен к удару. Взрывается только от сильного детонатора. Безопасен в обращении. Применяется для подрыва пластовых пород.

К современным «простейшим ВВ» на основе нитрата аммония относятся смеси гранулированной селитры с жидкими или легко-плавкими нефтепродуктами, многие из которых можно несложно приготовить на месте подрыва. В их числе: **гранулиты** и **игданиты** отечественного производства; **амонекс**, **андекс**, **декамон** (Германия); **пеллит**, **алюворт**, **алиумекс**, **темприл**, **аустенит**, **нилит** (США); **андомет**, **амекс**, **метамит** (Канада); **анабел**, **аноприл**, **но-белит**, **гранулекс** (Великобритания); **ферролит**, **сeltит**, **нитрат фуэл** (Франция); **пермон**, **пермонекс** (Чехия и Словакия); **энергел** (Индия); **приллит** (Швеция); **нитрекс**, **нитрол** (Югославия); **никегран** (Венгрия); **солетрол** (Польша); **нафтенит** (Болгария); **анол**,

**амелен, нитрамон** (Румыния); **наголит, алнафт, наурит** (Испания); **лабрит** (Австрия); **анийт** (Финляндия) и другие (табл. 11).

**Таблица 11. Простейшие гранулированные ВВ на основе аммиачной селитры**

№ %	Декамон	Германия					Польша	
		124	125	126	127	128	129	130
		Аммонекс	Аммонекс I	Солепрол	Солетрол M			
Аммония нитрат	94,5	92	89	93	94,5	95	95	
Древесная мука			7	3				
Алюминиевая пудра		4	3				2	
Дизельное топливо	5,5	4		4		5		
Машинное масло			1					
Соляровое масло					5,5		3	

№ %	Венгрия			Югославия	Чехия	СССР	
	131	132	133	134	135	129	128
	Нафтенит Г-1	Нафтенит В-2	Нафтенит А-4	Нитрол	Пермон I	Иданит	Гранулит M
Аммония нитрат	94,1	94	92,5	90	94	95	94,5
Уголь древесный	1,9			7			
Графит		2					
Алюминиевая пудра			3,5				
Дизельное топливо	4	4	4		6	5	
Машинное масло				2			
Соляровое масло							5,5
На-карбометилцеллюлоза				1			

Смеси гранулированной аммиачной селитры с дизельным топливом (АС-ДТ) начали активно применять в 60-е годы XX в. Терплота взрыва подобных веществ составляет 3800-5200 кДж/кг. В отличие от тонкодисперсных динамонов они не слеживаются, менее гигроскопичны, обладают хорошей сыпучестью, что упрощает механизированную закладку, и наиболее безопасны в обращении. Однако они менее восприимчивы к детонации и требуют для подрыва более мощный инициирующий заряд. В настоящее время доля потребления подобных ВВ в США превысила 85%.

Простейшая отечественная бинарная смесь гранулированной аммиачной селитры с дизельным топливом, сбалансированная по кислороду, получила название «игданит» (сост. 129).

 Игданит – белая с желтизной гранулированная масса, жирная на ощупь и с запахом нефтепродуктов. Не пылит, не электризуется, сыпуч, легко уплотняется при пневмозарядке. Выгодно отличается низкой себестоимостью, простотой изготовления, а также низкой чувствительностью к механическому и тепловому воздействию. Взрывается только от промежуточного детонатора. Готовится на месте применения.

Игданит в бумажных патронах диаметром 150 мм детонирует со скоростью 1,54 км/с, а в скважинах того же диаметра в крепком известняке – 3,76 км/с. Теплота его взрыва 3700 кДж/кг, а относительная плотность 1,1.

Бризантность игданита возрастает с увеличением площади его поверхности. Для игданита на микропористой селитре критический диаметр шпуров уменьшается до 16 мм, скорость детонации при диаметре 28 мм составляет 2,8 км/с и 4,5 км/с при диаметре 50 мм.

 Это эффективное взрывчатое вещество можно получить случайно, если облить оставшийся на поле мешок аммиачной селитры трёхлитровой банкой солярки.

Чем суще гранулированная аммиачная селитра, тем больше она может впитать горючей добавки. Так, при влажности 0,19% отечественная селитра марки «Б» поглощает 13,3% дизельного топлива, 18% скипидара или 12% глицерина, тогда как при влажности 0,26% – только 1,5% ДТ.

Для большей физической стабильности подобных составов и обеспечения нулевого кислородного баланса применяют микропористую селитру типа отечественной марки «П» или японской «Асахи». Такой продукт способен впитывать до 12-17% дизельного топлива и хорошо удерживает более вязкие масла (в основном соляровое и индустриальное). Смоченные гранулы иногда припудривают твёрдыми горючими материалами: древесной мукой, углем или сажей.

С целью повышения водоустойчивости в составы вводят соли жирных кислот (стеараты и пальмитаты) или поликарбилимид.

В нашей стране широко используется водоустойчивая пористокапиллярная селитра марки «ЖВ» Н.М.Шестакова, технология из-

готовления которой предусматривает введение на стадии кристаллизации железных солей жирных кислот с парафином (до 1,5%).



В Канаде и США выпускается селитра с добавками поверхностно-активных веществ, припудренная пористым диатомитом (до 3%).

Скорость детонации чистой аммиачной селитры марки «А» в металлической трубе диаметром 40 мм составляет 1,95 км/с, а её водоустойчивой марки «ЖВК» – 2,6 км/с. Этот же показатель для водных растворов селитры в зависимости от температуры и концентрации лежит в пределах – 1,1-2,1 км/с, а простейших ВВ на её основе в зависимости от условий взрыва (диаметр шпура, плотность зарядки, прочность породы, тип оболочки) 1,5-4,0 км/с.

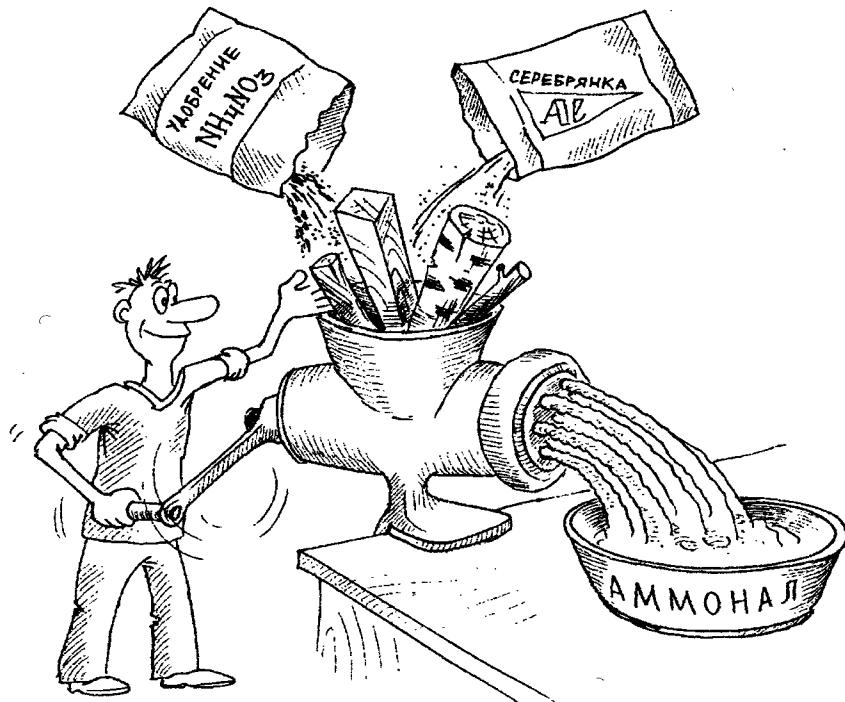
**Гранулит М** (сост. 128) изготавливается на пористых сортах селитры путём пропитки соля-

ровым маслом. Состав физически стабилен, практически не слеживается, характеризуется низкой чувствительностью к механическим воздействиям. Имеет более высокую детонационную способность, чем обычный **игданит**, что выражается в меньшем критическом диаметре. Скорость детонации гранулита М в пределах 2,8-3,8 км/с. По эффективности взрыва он превосходит **аммонит БЖВ**.

Одним из достоинств смесей типа **игданита** или **гранулита** является их способность легко уплотняться в скважинах при пневмо-зарядке, благодаря чему по эффективности взрыва они приближаются к наиболее мощным **амоналам** и **детонитам**.

Для повышения энергетических характеристик **простейших ВВ** в их состав вводят алюминий, цинк (сост. 122), а также аморфный

кремний или ферросилициевые сплавы (сост. 108). Установлено, что включение в такие составы 4-8% алюминиевой пудры увеличивает теплоту взрыва на 20-40% (сост. 109-123).



Первые взрывчатые смеси, содержащие алюминий, под названием «аммоналы» предложили ещё в 1899-1901 гг. немецкие учёные Р. Эскалес и Г. Каст.

**В** Аммоналы – смеси аммиачной селитры с алюминиевой пудрой и горючими веществами (древесный уголь, древесная мука и т. д.). Серая с металлическим отливом порошкообразная масса жирная на ощупь. Не чувствительны к удару, трению и электрической искре. При плотности 1,0-1,3 скорость их детонации 3,5-4,5 км/с. Критический диаметр открытого заряда – 28 мм. Бризантность 13-15 мм. Фугасность 480-550 см<sup>2</sup>. Тротиловый эквивалент до 1,4. Выпускают в патронированном виде массой 200 г, 250 г и 300 г. Передача детонации между сухими патронами на расстоянии 31-37 мм. Применяют в открытых карьерах и шахтах безопасных по газу.

Наибольшей «энергетичностью» обладает бинарная смесь аммиачной селитры с алюминиевой пудрой (60:40, сост. 111) – 9200-9750 кДж/кг. Её тротиловый эквивалент составляет 0,9. Она «заводится» от гремучей ртути массой не менее 0,3 г, однако из-за низких детонационных свойств в настоящее время практически не применяется.

Так называемый **«французский аммонал»** (сост. 113) в качестве горючей добавки включает 6 % стеариновой кислоты, что делает его достаточно влагоустойчивым. Правда, детонирует он менее эффективно, чем некоторые аммоналы и тротил аналогичной массы.

Отечественный **гранулит АС-4** содержит алюминиевую пудру ( $d = 0,8\text{--}0,9$ ) и по объёмной концентрации энергии превосходит мощные аммониты:  $Q = 4520 \text{ кДж/кг}$ ,  $V_0 = 907 \text{ см}^2$ , фугасность 390-410 см<sup>2</sup>, бризантность в стальном кольце 22-26 мм, скорость детонации 3,5 км/с, тротиловый эквивалент 0,96. Он применяется в сухих или слабо обводнённых забоях и надёжно детонирует от промежуточного детонатора.

**Влагоустойчивые гранулиты АС-4В и АС-8В** в качестве органического горючего содержат легкоплавкие нефтепродукты (парафин, воск) и представляют гранулы, «напудренные» тонкодисперсным алюминием. Они устойчиво детонируют даже после 4-х часового пребывания под непроточной водой на глубине 1 м, но уплотняются в шпурах несколько хуже. Критический диаметр этих ВВ в бумажной оболочке 70-110 мм, а в стальной оболочке – 15-25 мм.

В 70-х годах XIX в. в Англии и Швеции появился ряд патентов на взрывчатые вещества, изготовленные на базе нитрата аммония, сенсибилизированного нитроглицерином. Это были первые **детониты** (табл. 12). Вскоре их выпуск был наложен в России. Сравнительно невысокая температура взрыва таких смесей (1450-1850°C) позволила использовать их вместо первичных динамитов в горном деле вплоть до 60-х годов XX в.

Некоторые из них применялись в качестве антигризуновых средств (сост. 136-157): **гризутины, гризутиты, гризутинидинамиты, антигризутины Арендонка, форситы** и другие.

По содержанию нитроглицерина они подразделялись на **пластовые** (сост. 136-141), например, **лигнамиты, грицелиты** (сост. 138),

и более мощные скальные (сост. 142-149), в частности, толамит, усиленный динитротолуолом (сост. 144).

**Таблица 12. Составы некоторых детонитов, гризутиндинамитов и аммонитов**

Таблица 12. Продолжение

№ %	Аммониты												
	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175
Калия нитрат											24		29,5
Калия перхлорат		6											
Натрия нитрат								33,3					
Натрия хлорид	5			10				20,2		15		21	
Аммония нитрат	66	76	89	66	81	78	85	34,3	88	61	47,5	57	38,5
Аммония хлорид	14										18,5		22
Тринитротолуол	15	16	5	15	17	8	15	12,2	8	15	10	15	10
Нитронафталин									4				
Графит												7	
Ржаная мука			6	9	2						9		
Древесная мука			2										
Кальция силицид							14						
№ %	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	
	Аммониты												
Калия нитрат		35										33	
Аммония нитрат	75	30	89	88	78	70	75	55	70	72	35	78,5	
Аммония оксалат			1										
Аммония хлорид		20									20		
Аммония никрат									30				
Тринитротолуол	20	15	10	10	22								
Тетрил											28	12	21,5
ТЭН						10							
Гексоген								15	42				
Динитробензол								50					
Графит				2									
Алюминий	5					20					3		
Кальция стеарат													

Состав подобных гризутинов усложнялся добавкой летучих солей (карбониты, гелигниты), древесной и ржаной муки (секурофор, фламмивор) или нитроклетчатки (грюмучие студни, сост. 149) для повышения физической стабильности. Для снижения температуры замерзания в некоторые гризутиндинаиты вводят динитрогликоль (сост. 141).

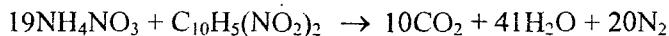
Неуживчивый характер, низкая физическая стабильность и сложность хранения подобных составов способствовали их полностью вытеснению простейшими ВВ.

В 1884 г. во Франции П. Фавье разработал **предохранительные взрывчатые вещества** для угольных шахт на основе аммиачной

селитры и моно-, ди - или тринитронафталина (вещества типа «N», безопасные пороха Фавье, тринафтиты, нафталиты, гризуниты). Несколько позже производство этих «порохов» было развёрнуто в России (табл. 13).

**Составы Фавье** активно выпускались в рассыпном виде действительной плотностью 1,4, гравиметрической (насыпной) плотностью 0,65, влажностью 0,2%, с числом зёрен 1200 на 1 г, а также в виде прессованных патронов парафинированных снаружи и с каналом для детонатора.

По характеру применения в рудниках состав №1б назывался «скальный гризунафталит roche» или «динафтилт» (сост. 195). Смеси №4 – пластовый гризунафталит (сост. 197) и №5 – три-нафталит (сост. 198) употреблялись в угольных шахтах. Наиболее сильный порох Фавье №1C<sub>bis</sub> (гризунит суче) под именем «шинейдерита» использовался для запрессовки артиллерийских снарядов (сост. 191). Его взрывное разложение протекает по уравнению:



$V_o = 912 \text{ л/кг}$ ,  $t = 2163^\circ\text{C}$ ,  $f = 8405 \text{ кг/см}^2$ ,  $P = 415 \text{ т/м}$ ,  
при скорости детонации  $\sim 5,5 \text{ км/с}$ .

**Таблица 13. Нафтагипы, гризуниты, аммониты и аммоныалы ведущих стран мира**

Таблица 13. Продолжение

№	Франция				Англия		Польша			Чехия
	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208
	ВВ Фавье				Нитрат 19	Нитрат 31R	Нитрат 40R	Динитрафталит І с Пинейдерит	Т-паудер	Аммоний
	%									
Аммоний нитрат	87,9	79	81,5	87,4	82	83	90	85	83,5	82,4
Динитротолуол									2	2
Тротил	5,5		15,8		18	12	10	11,5	7,5	10,6
Динитрофталин				12,6						
Пентолит		11,5								
Древесная мука	6,6		1,7					1,5		
Алюминий		8,5				5			7	6
Парафин										0,5
Стеарин		1	1							0,5

№	Болгария				Швеция		Германия				
	209	210	188	211	212	213	214	215	216	217	
	%	Перник 1	Перник 2	Аммонит 6	Беллит	Беллит	Аммонит	Донарит	Робурит	NX	
	Аммоний нитрат	92	89	79	83,5	74	82	89,5	78	86	77
Тротил		8	11	21			16	10,5			
Динитробензол					16,5	26					
Хлординитробензол								17	14 *		
Ксилик										23	
Сера								5			
Древесная мука						2					

№	Россия							США		Бельг	
	218	188	219	220	221	222	223	219	224	225	
	%	Громобой	Гранитонг 79/21	Аммонит Леб	Аммонит Леб	Аммоул 40/60	Аммотол 60/40	Аммоул водоуст.	Амматол 80/20	Аммонал	
	Аммоний нитрат	72	79	80	83	40	60	79,5	80	54	90,5
Аммоний пикрат		28									
Тротил			21	20	9	60	40	15	20	20	9,5
Древесная мука					8						
Алюминий								4,5		16	

Количество гремучей ртути в детонаторе, необходимое для надёжного взрыва нафталитов быстро увеличивается по мере прессования патронов. Так, составы № 1А и 1С при плотности 1,0 легко взрываются посредством капсюля, содержащего 0,75 г гремучей ртути, а при плотности 1,25 требуется уже 2 г этой соли. Поэтому, для верной детонации порохов **Фавье** применяют гремучерутные детонаторы в 1,5-2,0 г.

Все **нафталиты** нечувствительны к удару. Так, например, наиболее мощные сорта 1С (**шнейдерит**, сост. 202) и 1В (сост. 195) не взрываются даже при падении на них стального груза весом 4 кг с высоты 1 м. Кроме того, они не чувствительны к температурным колебаниям, без ущерба переносят заморозки, благодаря чему имеют явные преимущества перед динамитами, не уступая им по силе действия. Взрывной потенциал сортов от №1 до №4 постепенно падает.

**Шнейдерит** представляет собой стехиометрическую смесь аммиачной селитры с динитронафталином. По детонационным характеристикам он близок к динамиту с содержанием нитроглицерина 75%. При этом теплота его взрыва составляет 4100 кДж/кг. Отсутствие токсичных газов и низкая температура взрыва (для **гризунита roche** – 1875°C и **couche** – 1445°C) в своё время сделали эти составы очень удобными для подземных взрывных работ.

Однако массовое применение подобных ВВ ограничивалось низкой насыпной плотностью, что требовало объёмных буровых скважин, а твёрдая консистенция патронов затрудняла заполнение шпуров. Кроме того, составы оказались весьма чувствительны к содержанию влаги. Уже 1% поглощённой воды достаточно, чтобы крайне ограничить их детонацию.

Главный недостаток **шнейдерита**, применяемого для военных целей, оказался в очень незначительной разнице между плотностью закладки в снаряд (во избежание смещения при выстреле) и предельной плотностью заряда.

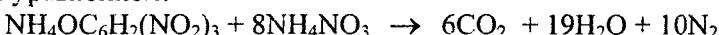


- ✓ **Динафталит 1с (шнейдерит, сост. 202)** – бледно-жёлтый чаше с серым отливом взрывчатый порошок с мощными детонационными характеристиками:  $d = 1,15$ ; обжатие свинцового цилиндра – 15 мм; расширение свинцовой бомбы Трауцля – 340 мл; скорость детонации 3,5-3,8 км/с. Мало чувствителен к удару. В своё время заменил многие динамиты.



Антигризунное взрывчатое средство. Широко применялся в сухих щельях для подрыва крепких пород, а также в военном деле, особенно для снаряжения мин в период первой мировой войны.

В 1886 г. П.М. Чельцов разработал первый отечественный **аммонит** под названием «громобой», содержащий аммиачную селитру и пикрат аммония (сост. 218, табл. 13). Взрывное разложение этого могучего состава, рассчитанное на полное горение, описывается уравнением:



$$V_0 = 881 \text{ л}, t = 2273^\circ\text{C}, f = 8544 \text{ кг/см}^2, P = 435 \text{ т/м}$$

Вещества этого типа во Франции в своё время выпускались с литерой «С» (сост. 184).

Известны удачные попытки использования в «аммиачных» взрывных составах динитробензола (сост. 182). Так, Швеция и Англия наладили на его основе производство **беллитов** (сост. 211, 212) с невысокой температурой взрыва ( $t \sim 2190^\circ\text{C}$ ). Знаменитые германские **робуриты** также включали изомерные смеси хлординитробензола (сост. 215, 216).

Для повышения чувствительности и усиления детонационных свойств некоторые составы с нитратом аммония включают **тетрил** (сост. 157, 185-187), **динитробензол** (сост. 182) или **ксилил** (NX, сост. 217). Последнее вещество имеет внушительные взрывчатые характеристики:  $V_0 = 990 \text{ л}$ ,  $f = 8129 \text{ кг/см}^2$ . Скорость его детонации при плотности 1,47 составляет 5,7 км/с, а при плотности 1,68 достигает 6,075 км/с. Однако, дальнейшее прессование этого состава приводит к вырождению его близантных свойств.

С открытием и производством тротила к началу XX в. появились его могучие взрывчатые смеси с аммиачной селитрой (табл. 12-15). Они сразу нашли применение как для горных работ (**аммониты**), так и для снаряжения боеприпасов (**аммотолы**). Уже к 1910 г. производство **аммонитов** в Германии составило 30000 т.



✓ **Аммонит №9** (сост. 220) – светло-серый порошок, содержащий 83% аммиачной селитры, 9% тротила и 8% древесной муки. Обладает весьма низкой плотностью 0,9 и невыдающимися взрывными характеристиками. Деформация свинцового цилиндра не превышает 11 мм; скорость детонации – 2,5 км/с; расширение свинцовой бомбы Трауцля – 310 мл. Благодаря не высокой температуре взрыва широко применялся для под-



земных пластовых взрывных работ. С небольшими вариациями использовался в России, Германии, Франции и других странах (сост. 199, 201, 206, 213). В настоящий момент этот аммонит заменён гранулированными сортами.



- ✓ **Аммотол 40/60** (сост. 221) – светло-жёлтый порошок или плавленый продукт. Состоит из аммиачной селитры с тротилом в соотношении 2:3. Мощное бризантное средство. При плотности 1,45 развивает скорость детонации до 5,0 км/с; деформация при обжатии свинцового цилиндра составляет 20 мм. Фугасные свойства оставляют желать лучшего: расширение свинцовой бомбы в тесте Трауцля не превышает 310 мл. Важнейшее боевое ВВ периода первой и второй мировой войны.
- ✓ **Аммотол 60/40** (сост. 222) проявляет повышенные бризантные свойства. Развивает скорость детонации до 6,5 км/с при плотности 1,5. Применяют для подрыва очень крепких скальных пород и снаряжения боеприпасов.

Вплоть до появления гранулированных простейших ВВ эти порошковые составы были лидирующими в арсенале горнодобытчиков. В их числе: **секурит**, **донарит**, **робурит** (Германия); **нитраммонит** (Румыния); **аматол** (США); **балканит**, **перник** (Болгария); **паксит** (Венгрия); **базилинит** (Бельгия); **паудер** (Англия); **нитраты N<sub>n</sub>O<sub>a</sub>** и **N<sub>n</sub>O<sub>b</sub>** (Франция); отечественный **аммонит 6ЖВ** и другие.

Некоторые аммониты (**нитрат N<sub>n</sub>31R**, Франция, сост. 200) содержат пентолит – сплав тротила с ТЭНом (тринитропентаэритром).

Одним из путей повышения энергоёмкости **аммонитов** является введение в их состав алюминия или более дешёвых металличес-



ских порошков, содержащих кремний: ферросилиций и силикокальций (**аммоналы** и **пермонаалы**). Например, болгарский **аммонит ФС** в качестве горючего содержит ферросилиций и характеризуется теплотой взрыва 6130 кДж/кг, скоростью детонации 3,5 км/с (при  $d = 1,1$ ), критическим диаметром 9 мм.

Для подрыва крепчайших пород до середины 80-х годов XX в. выпускался отечественный прессованный **скальный аммонит №1**, сенсибилизированный **гексогеном**. Этот продукт отличается повышенной бризантностью, при относительной плотности 1,5 скорость его детонации достигает 6,0 км/с.

Введение в **аммониты** и **аммоналы** 6-15% **гексогена** (сост. 182, 183) или **ТЭНа** (сост. 181) позволяет уменьшить их критический диаметр до 4 мм, что используется для контурных взрывов.

Современные порошкообразные **аммониты** и **аммоналы** используют в основном в патронированном виде для вторичного инициирования более удобных в работе гранулированных и водонаполненных ВВ.

Отечественные варианты порошкообразных **аммонитов** выпускаются только в водоустойчивом варианте на базе гидрофобной аммиачной селитры ЖВК.

Так, **аммонит БЖВ** представляет собой бинарную смесь аммиачной селитры с тротилом, в **аммонал М-10** входит алюминиевый порошок, а в **скальный аммонал №3** добавлен гексоген. Скорость их детонации составляет 3,6-4,8 км/с, а критический диаметр при насыпной плотности 8-13 мм.

- ✓ Аммонал **водоустойчивый отечественный** (сост. 223) – серебристо-серый порошок, содержащий 79,5% аммиачной микропористой селитры марки «П», 15% тротила и 4,5% алюминия. По составу приближается к английскому аммоналу (сост. 204, табл. 13). Обладает мощным фугасным действием, не чувствителен к удару, при хранении слеживается;  $d = 1,0$ ; обжатие свинцового цилиндра – 17 мм; расширение свинцовой бомбы в тесте Трауцля - 400 мл; максимальная скорость детонации 4,0-4,5 км/с. Широко применялся в обводнённых забоях. В настоящее время уступил место гранулированным формам.

Тонкодисперсная структура **порошкообразных аммонитов**, с одной стороны, обуславливает их более высокую детонационную способность: для подрыва достаточно капсюля-детонатора. Однако возникают многочисленные проблемы в процессе их эксплуатации. Так, при хранении эти составы постепенно слеживаются, что приво-

дит к резкому падению взрывчатых свойств. Подобные вещества мало пригодны для механизированной закладки: они пылят и, главное, чувствительны к механическим воздействиям. Наконец, они не подходят для обводнённых скважин: плохо тонут, флотируют, флегматизируются водой.

Избежать этих недостатков позволяют **гранулированные аммониты**: **граммониты**, **граммоналы** и **гранитолы**. На сегодня установлено, что при подрыве скважин диаметром свыше 150 мм нет особой разницы в скорости детонации мелкодисперсных и гранулированных взрывчатых составов.

До недавнего времени выпускалось несколько марок **отечественных граммонитов** с содержанием тротила 21-70%. В настоящий момент производится только **граммонит 79/21** (бывший **аммонит №6**, только в гранулированном виде), представляющий механическую смесь аммиачной селитры с чешуйчатым тротилом. Состав сохраняет детонационную способность при содержании в нём до 25% воды. Скорость его детонации 3,2-4,6 км/с при плотности 1,0-1,35 (чаще 4,2 км/с), а теплота взрыва 4000 кДж/кг. Причём, при содержании в нём до 10-12% воды эффективность взрыва даже возрастает. Гранулирование этого продукта приводит к усилению его бризантных свойств: в teste на обжатие свинцового цилиндра деформация возрастает с 14-18 мм до 20-25 мм.

**Граммоналы** представляют собой **гранулированные аммониты**. Хорошо зарекомендовали себя **гранитолы** – водоустойчивые составы, в которых гидроизоляция аммиачной селитры достигается в результате образования эмульсии окислителей в тротиле в присутствии поверхностно-активных веществ.

**Отечественные гранитолы** марки «1» и «7А», содержащие алюминий, без ущерба выдерживают длительное пребывание под водой. Скорость их детонации 5,0-5,5 км/с.

Ещё в начале XX в. было установлено ингибирующее действие некоторых веществ на реакцию взрывного окисления рудных газов. Вначале этот эффект был обнаружен у солей щелочных металлов. В числе современных добавок с подобным действием хлорид, нитрат и формиат натрия; хлорид, сульфат и оксалат аммония; сульфат бария и другие соли. Их антигризунное влияние связано как с пони-

жением температуры взрыва, так и прямым пламегасящим действием, что позволило создать на базе аммиачной селитры целый арсенал **предохранительных ВВ** (табл. 14).

**Таблица 14. Предохранительные ВВ ведущих стран на основе аммиачной селитры**

№	%	СССР	Болгария		Чехословакия			Германия			
		ПЖВ-20	226	227	228	229	230	231	232	233	235
Калия нитрат				Балканит 2		Скаллинг	Спилеит	Димитрит	Остравит	Веттер-	Веттер-
Натрия хлорид	20	20	15		18	20	59,8	23	деголит-А	вагит-В	секурит
Аммония нитрат	64	62	69		66,2	64,5	24,5	54,5	30,5	76,5	77
Аммоニア оксалат										15	
Аммония хлорид								40			
Аммония сульфат							3,5				17
Бария сульфат											
Тротил	16	10	15		14,7	7		14		8,5	6
Нитроцеллюлоза						7	11	7	27,5		
Уголь древесный	1										
Древесная мука	1	1	1,1		1,5	1,2	1,2	1,5			
Прочие добавки									2		

№	%	Франция				Япония		Англия			
		Аммонит 41	скавинский	Угольное	ВВ 7bis	Гризит 16	хлористый	Меганит 1	Карнит	Полар-	Гидробел
Натрия нитрат									4		
Натрия формиат											46,8
Натрия хлорид	8,5	18	49	36		16	24,6	27,1	25,5		15,1
Аммония нитрат	73,5	67,5	33	37		63	42,7	20	46,5	9,9	30
Аммония перхлорат						9					
Аммония хлорид										27,9	15,6
Бария сульфат								9,7			
Нитротолуол									3,5		
Тротил	15	9,5				6					
Нитроцеллюлоза				12,3	25		26,5	39,4	16	8,7	11
Уголь древесный							3,8				
Древесная мука	3	5									
Торф				5			2,4	3,8	8,5	6,7	3,3
Прочие добавки				0,7	2	2					

**Отечественные предохранительные аммониты**, в основном состоящие из смеси аммиачной селитры, тротила и обычной поваренной соли, представлены марками АП-5ЖВ и Т-19. Температура взрыва этих составов достигает 2230-2520°C, теплота взрыва – 3410-3500 кДж/кг, скорость детонации при относительной плотности 1,0-1,2 составляет 3,6-4,6 км/с, критический диаметр – 10-12 мм. В своё время для этих целей активно применялся предохранительный аммонит ПЖВ-20 (сост. 226).

Близанность угленитов марок Э-6 и 12-ЦБ, сенсибилизированных нитроэфиром, и ионитов, в которых аммиачная селитра заменена натриевой, в 2-3 раза ниже, но они имеют более низкую температуру взрыва (1790°C), что делает их безопаснее в загазованных шахтах.

|| **Аммонит ПЖВ-20** (сост. 226) включает 64% нитрата аммония, 16% тротила и 20% хлорида натрия. Его невысокие детонационные характеристики (фугасность в свинцовой бомбе – 265 мл, обжатие свинцового цилиндра – 13 мм) вполне компенсируются низкой температурой взрыва и пламегасящим эффектом. При плотности закладки 1,1 скорость его детонации составляет 2,8 - 3,4 км/с, а в стальном шпуре до 4,35 км/с. Применение несколько ограничивается большим критическим диаметром – 28 мм. Широко использовался в каменноугольных шахтах.

Несмотря на внушительные детонационные характеристики нитрат аммония можно заставить гореть поспокойнее. Так, он применяется в качестве реактивного смесевого горючего в некоторых системах твердотопливных ракет (например, Полярис или Fillips petrol, сост. 1687).

Кстати, родной брат аммиачной селитры **нитрит аммония** очень взрывоопасен и легко разлагается со взрывом на азот и воду при быстром нагревании выше 60°C.

|| В некоторых руководствах его даже рекомендуют для получения азота в лабораторных условиях. Азот действительно получается быстро и просто. Но Вы этого лучше не делайте. Тем более не берите в работу большую загрузку этого вещества. Куда безопаснее на костре жечь аммонал.

В производстве взрывчатых веществ нитрит аммония обычно не применяется из-за высокой склонности к самодetonации, зато он успел не раз подшутить над изучавшими его химиками.



✓ **Нитрит аммония**  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  – белый кристаллический порошок, желеющий на свету,  $d = 1,69$ ,  $t_{\text{разз}} 60^\circ\text{C}$  со взрывом, растворим в воде (180% при  $20^\circ\text{C}$ ), этаноле, не растворим в эфире. Разлагается при хранении или осторожном нагревании. Детонирует от трения или удара.

### 3.2. Взрывчатка из воды

**П**охоже, кто-то и впрямь поверил, что «капля камень точит» и решил заполнить все пустоты в сыпучих взрывчатых веществах водой. Результаты превзошли все ожидания, ну прямо как каша из топора.

Так, на основе всё той же аммиачной селитры и воды появился целый класс высокоэффективных бризантных композиций – **водоодержащих взрывчатых веществ (ВВ)**. В качестве жидкого наполнителя и пластификатора они включают водные гели с раствором аммиачной селитры (табл. 15).

**Таблица 15. Промышленные водосодержащие ВВ**

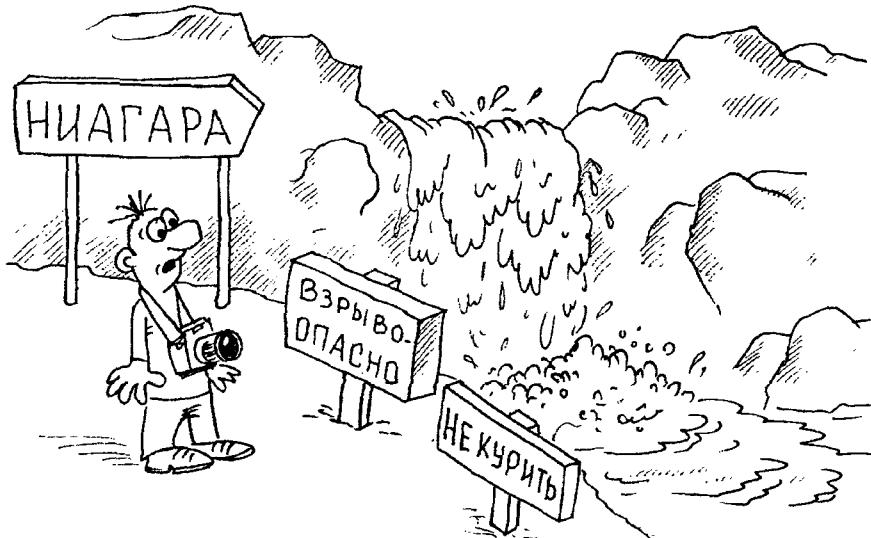
№ %	Германия		Швеция					Венгрия Габро- зит №18	
	246	247	248	249	250	251	252		
	Хабластит		Реолит		Кимит	Реомекс А			
	№10	№85	№Р-25	№А-2		Твёрд.	Жидк.		
Натрия нитрат				25	10		13		
Натрия нитрит	2,5	1,6							
Аммония нитрат	40	48,8	62,6	28	57	89,6	37	67	
Кальция нитрат	26,5	21,7							
Метиламина нитрат							35		
Тротил			25	23				18	
Этиленгликоль	5	2			4				
Вода	15	10,6	11	15	16		14,5	15	
Алюминий (пудра)	1,7	10		7,5	8	5,4			
Дизельное топливо		2,3				5			
Твёрдое горючее					3,5				
Крахмал	2								
Гуар (гуаргам)			1,3	1,5	1,45		0,45		
Гильсонит	7,3								
Синька			0,1						
Пигмент (пудра)		3							
Спивка					0,05		0,05		

Это позволяет почти вдвое увеличить относительную плотность подобных составов (1,5-1,6), придать им водоустойчивость и теку-

честь для механизированной загрузки по трубопроводам, а также снизить чувствительность к механическим воздействиям.

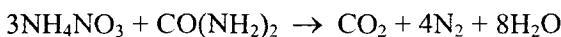
**Акватолы** представляют собой плотные устойчивые суспензии, твёрдой фазой которых служит смесь гранулированной аммиачной селитры с гранулотолом или алюмотолом. Гелевая фаза представлена насыщенным раствором аммиачной селитры в сочетании с натриевой или кальциевой, повышающих концентрацию окислителя. Раствор загущается гуаргамом (гуаром), крахмалом либо солями карбоксиметилцеллюлозы и структурируется сшивирующими реагентами.

В числе таких отечественных составов акватол Т-20, ифзаниты и разливающиеся в горячем виде ВВВ марки ГЛТ.



**Карботолы** – ВВВ, застывающие после заливки в скважину. Представляют собой низкоплавкую смесь аммиачной селитры и карбамида, усиленную тротилом. Содержат водный раствор солей карбоксиметилцеллюлозы, «прошитый» бихроматами. Они не чувствительны к механическому воздействию, в том числе даже при нагревании, и могут без ущерба находиться в скважине под водой в течение месяца.

Их взрыв обеспечивается мощным промежуточным детонатором и протекает по уравнению:



$$V_o = 968 \text{ л/кг}, Q = 3810 \text{ кДж/кг}$$

**Отечественный карботовол марки ГЛ-15Т** включает гранулотол. **Карботовол ГЛ-10В** усилен алюминиевым порошком. А **карботовол ФТ-10** содержит ферросилиций. Их приготавливают на месте подрыва из отдельных компонентов.

**Акванал А-10** представляет собой смесь металлизированной фазы (мелко дисперсного алюминия или ферросилиция) с насыщенным раствором аммиачной селитры и изготавливается на месте применения. От других ВВ отличается рекордно большим критическим диаметром детонации до 300 мм.

**Акваниты раздельного заряжания** сочетают достоинства гранулированных и водосодержащих ВВ. Отечественные сорта представлены марками **АРЗ-8Н** и **АРЗ-811**. Они применяются в подземных условиях. Состоят из смеси аммиачной селитры, алюминиевого порошка, воды и загустителя. Приготавливаются по эмульсионной технологии и выпускаются в виде гранул, которые пластифицируются водой в процессе пневмозарядки.

Арсенал подобных импортных ВВВ очень внушительный:

- шведские **реолиты** и **реомекс А** (усиленны алюминием);
- канадские **аквамексы**, **нитрексы**, **гидромексы** и **поворгел** (отличаются хорошей текучестью, скорость детонации 3,5-5,2 км/с при плотности 1,25-1,58);
- американские пастообразные **товексы**, **сларриты**, **сларан**, **трогелы**, **слары** и гелеобразные **карбогелы**, усиленные перхлоратами (скорость детонации 3,4-6,8 км/с при плотности 1,1-1,5, Q = 2770-5710 кДж/кг);
- польский **ватергел** (скорость детонации 4,5 км/с при плотности 1,4, Q = 3650 кДж/кг);
- венгерские **габброзиты** пластичные ( $d = 1,4\text{-}1,6$ ) и суспензионные ( $d = 1,3\text{-}1,4$ ) (сенсибилизированы тротилом, устойчиво детонируют в скважинах диаметром 50-120 мм, Q = 3280-4120 кДж/кг);
- немецкие **хабластиты** (детонационная чувствительность повышенена введением в состав нитрига натрия).

**Эмульсионные ВВ** (эмулиты, эмуланы, кемиты, реогели) сегодня являются, пожалуй, наиболее перспективными для горнодо-

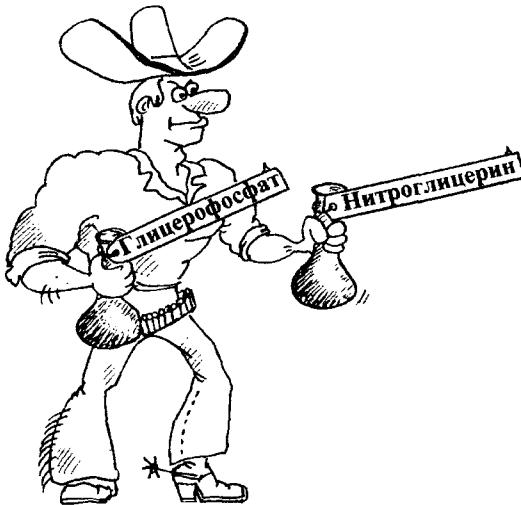
бывающей промышленности. Они представляют недорогие, водоустойчивые эмульсии водных растворов аммиачной селитры, усиленной натриевой или кальциевой, с нефтепродуктами (ДТ, мазутом, нефтяными маслами или парафином). Для повышения детонационной чувствительности в них вводят микропузырьки воздуха в полимерной оболочке. В качестве эмульгаторов используют поверхностно активные соли жирных кислот, эфиры сорбита, полимерные оксазолины, полиэтиленоксиды или полиэтиленгликоли.

**Отечественные мазутсодержащие эмульсии** имеют относительную плотность 1,2-1,3 и характеризуются скоростью детонации 4,9-5,2 км/с. Терплют их взрыва 3500-4100 кДж/кг, а критический диаметр открытого заряда 29 мм. Они устойчиво детонируют от обычного капсюля-детонатора.

## Глава 4. Динамит – это звучит гордо

### 4.1. Дело не в шляпе

**Е**сли бы в своё время итальянский химик А. Собреро (Собреро) перепутал и вместо азотной кислоты взял в реакцию фосфорную, с него получился бы неплохой фармацевт, и он стал бы первооткрывателем препарата «глицерофосфат», применяемого при истощении организма. В конце концов, лучше бы он изобрёл знаменитую шляпу. Однако судьба распорядилась иначе и именно он в 1846 г. в лаборатории Пелуза синтезировал самое известное взрывчатое вещество **тринитроглицерин** (знаменитый **нитролеум** или просто **нитроглицерин**).





Поначалу Шарль Вюрц (1817–1884) приписал ему жироподобную структуру (1854), правда, как посчитали современники «ошибочную». Время всё расставляет по своим местам и сегодня точно установлено, что нитроглицерин действительно является не нитросоединением, а сложным эфиром азотной кислоты. Поэтому грамотнее называть его «глицерина тринитратом».

В медицинской практике в качестве сердечно-сосудистого средства нитроглицерин, по-видимому, стал применяться после того, как его изобретатель с болью в сердце понял, что жить остался случайно.

 **Нитроглицерин (глицерина тринитрат, тринитроглицерин, нитролеум, тринитрин, глонон)**  $O_2NOCH(CH_2ONO_2)_2$  – бесцветная маслянистая жидкость со сладковато-жгучим вкусом, при комнатной температуре без запаха. Неограниченно растворим в эфире, хорошо растворим в хлороформе и ацетоне, растворим в этаноле (25%), метаноле (7%), бензоле и уксусной кислоте, мало растворим в сероуглероде, лигроине, петролейном эфире и воде (при 20°C – 1:800 или 0,14%, при 50°C – 0,25%). Выше 50°C летит с характерным запахом. Детонирует от трения, удара или резкого нагревания. Важнейший компонент многих ВВ, пироксилиновых порохов, коллоидальных видов ракетного топлива. Сердечно-сосудистое средство (сустак, нитронг, тринитролонг и др.).

Кстати, если, не дай бог, у Вас начинается приступ стенокардии, а в аптеку идти далеко, Вы можете синтезировать нитроглицерин даже на собственной кухне.



Дайте слово, что используете препарат только по медицинскому назначению, и не забудьте попросить всеевышнего о милосердии!

Из многочисленных способов получения этого чудесного продукта (Нобеля, Коппа, Натана, Шмida, Бутми-Фоше и др.) заслуживает внимания «кухонный универсальный №1». Правда, метод Бутми-Фоше (1872), включающий предварительную стадию образования глицеринсерной кислоты тоже заслуживает внимания, но после сокрушительного взрыва в Дембере (Англия, 1882) я бы его Вам не советовал.

С момента изобретения нитроглицерина заводы по его производству с поразительной настойчивостью один за другим долгое время взлетали на воздух.



|| Если у Вас с первого раза тоже не получится, значит, это увлечение не для Вас!



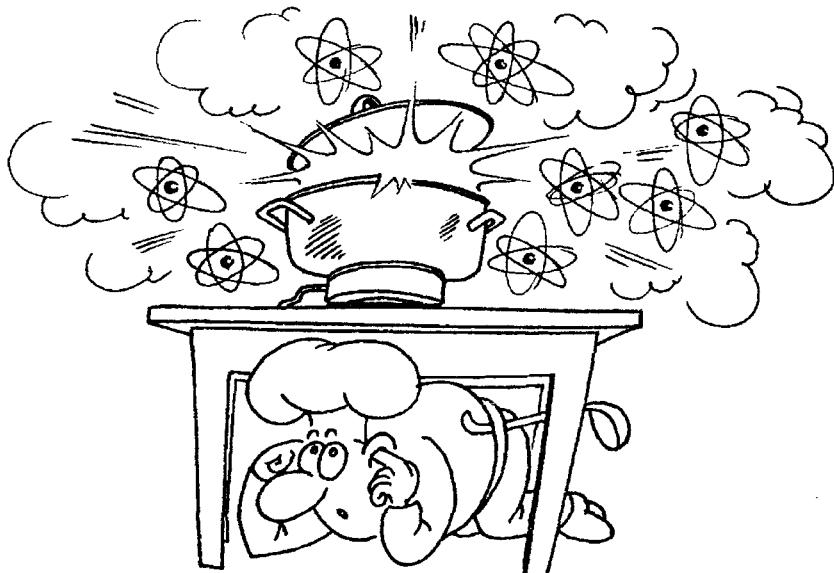
Очень аккуратно в мерный цилиндр на 75 мл влейте 15 мл дымящей азотной (98%) и 45 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое цилиндра охладите в чашке со льдом до 0°C. Пипеткой очень осторожно по каплям медленно к нитрующей смеси добавьте 5 мл глицерина. Следите, чтобы температура реагирующей смеси не превышала 20°C (чем ниже, тем безопаснее!).



STOP Если Вы всё же проспали и температура поднялась выше 30°C, осторожно слейте содержимое на лёд. Так Вы избежите неприятностей. Сразу до взрыва, конечно, не дойдёт, но уже при температуре около 50°C начнётся бурное неконтролируемое окисление глицерина с выделением красно-бурых паров двуокиси азота с ещё большим саморазогреванием.



Сразу до взрыва, конечно, не дойдёт, но уже при температуре около 50°C начнётся бурное неконтролируемое окисление глицерина с выделением красно-бурых паров двуокиси азота с ещё большим саморазогреванием. В этом случае у Вас действительно останутся несколько драгоценных секунд, чтобы покинуть помещение до его разрушения!



И не забывайте очень важный момент: в этом синтезе можно использовать только чистые реактивы!

При соблюдении температурного режима и осторожном помешивании минут через 20 нитроглицерин сформируется в верхней части цилиндра, так как его удельный вес ( $\sim 1,6$ ) несколько меньший, чем у нитрующей смеси ( $> 1,7$ ). С помощью пипетки аккуратно перенесите его в колбу с охлаждённой водой. В этом случае он оседет на дно, а не прореагировавший глицерин и его моно- и динитраты растворятся.

Основной продукт реакции, тяжёлую маслянистую жидкость, тщательно промойте раствором пищевой соды, а затем водой до отрицательной реакции на синей лакмусовой бумаге. Примеси кислоты плохо влияют на стабильность нитроглицерина, ведь это сложный эфир.

Выделенный продукт лучше сузить не над газовой печкой, а в эксикаторе над серной кислотой. Для очистки на производстве его дополнительно кристаллизуют из охлаждённых ( $0^{\circ}\text{C}$ ) спиртов.

Для проверки: капля чистого нитроглицерина на металлической пластинке сгорает светлым голубовато-зелёным пламенем, выделяя окислы азота.



Обнаружить даже следы нитроглицерина можно пробой Вербера: при добавлении анилина и концентрированной серной кислоты образуется пурпурное окрашивание, которое при разбавлении водой сменяется зелёным.

В присутствии дифениламина и концентрированной серной кислоты нитроглицерин, как и все нитропроизводные, даёт синее окрашивание.



Его нагревание с раствором щёлочи и бисульфатом калия приводит к выделению акролеина – тошнотворного едкого продукта с запахом рождественского гуся, сгоревшего в духовке.

Качественный нитроглицерин должен выдерживать пробу Абелля: при  $65^{\circ}\text{C}$  не должна окрашиваться йод-крахмальная бумага от выделяющихся при разложении окислов азота.

В своё время (1872) французские химики-изобретатели Бутми и Фоше предложили оригинальный способ уменьшить саморазогревание в синтезе нитроглицерина и предложили предварительно готовить две смеси: сернокисло-глицериновую и серно-азотнокислую. Далее их смешивали в охлаждённом виде, при этом, время основной

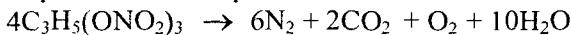
реакции растягивалось на сутки. Этот метод срочно внедрили в Вонже (Франция), Намюре (Бельгия) и Дембере (Англия). Как показала практика, даже низкий выход конечного продукта и растянутость операций во времени не смогли гарантировать безопасность такого синтеза. Длительный контакт образующегося нитроглицерина с агрессивной средой многократно увеличивал опасность его спонтанного окисления, что и привело к очередной серии производственных взрывов.

Важным моментом для повышения безопасности синтеза нитроглицерина стало применение продувания реакционной массы сжатым воздухом. Такая операция впервые была внедрена на фабрике Мовбрей в Массачусетсе и хорошо себя зарекомендовала.

С 1880 г. большинство нитроглицериновых заводов перешло на так называемый метод Нобеля, в основе которого лежит проверенный и надёжный наш «кухонный универсальный №1».

Это аномальное вещество имеет сразу две температуры плавления 13,5°C и 2,9°C для стабильной и лабильной кристаллической модификации. Относительная плотность его в жидким состоянии 1,601<sup>15</sup> и 1,593<sup>20</sup>, удельный вес кристаллов 1,735. Продукт склонен к переохлаждению. Кристаллы лабильной модификации имеют триклиническую форму, стабильной – бипирамидально-ромбическую. Нитроглицерин легко переходит из лабильного состояния в стабильное при повышении температуры на 10°C.

Нитроглицерин детонирует при ударе (особенно между железными предметами), быстрым нагревании выше 200°C или от прикосновения раскалённого предмета:



При этом из 1 кг нитроглицерина образуется 650 л газообразных веществ.

Замечено, что его склонность к детонации на удар значительно снижается при использовании в производстве оборудования из свинца или меди.

Шамнион первым исследовал температурную деструкцию малых количеств нитроглицерина: при 185°C он активно выделяет бурые пары, при 194°C – медленно улетучивается, при 200°C – быстро испаряется, при 218°C – быстро сгорает, при 241°C – трудно

взрывается, при 257°C – сильно детонирует, при 267°C – взрывается более слабо, а при 287°C слабо детонирует с пламенем.

Можете проверить сами: капните нитроглицерин на раскалённую докрасна конфорку печки или сковородку – капля примет круглую форму, зашипит и медленно испарится.

 || Имейте в виду, если опыт не получится, понадобится запасная печка.

Впрочем, Конн в своё время установил, что от удара нитроглицерин детонирует на порядок мощнее, чем на раскалённой металлической пластинке, где взрыв может иметь вид слабой вспышки.

Более коварно поступает нитроглицерин, нагреваемый не по каплям, а в массе. Его разогревание до начала кипения (~180-184°C) заканчивается мощным взрывом.

Вопреки сложившемуся мнению, нитроглицерин воспламеняется трудно.

 || Можете на спор погасить в нём горящую спичку, только перед этим не забудьте тщательно потренироваться без свидетелей.

Зажжённый нитроглицерин постепенно сгорает, пока температура массы не превысит 180°C и не прогремит взрыв!

Нитроглицерин является одним из наиболее мучущих ВВ. Он имеет положительный кислородный баланс (+3,5%). Скорость его детонации достигает до 7,7 км/с, хотя известны низкоскоростные режимы его взрыва, не превышающие 1,5 км/с. Терпота взрыва нитроглицерина 6220 кДж/кг, а работоспособность в свинцовой бомбе (проба Траутца) 550 мл. Его детонацию вызывает груз массой 2 кг, падающий с высоты всего 4 см.





Именно в такой интересный продукт он и превращается, если забыть закрыть пробкой его медицинский препарат в виде 1% спиртового раствора.

Замёрзший нитроглицерин почти в 3-10 раз менее чувствителен к удару, но очень капризно переносит трение и потому ещё более опасен. Лучшим средством для его надёжной детонации является капсюль с гремучей ртутью (0,1-0,3 г для жидкого и 1-2 г для замороженного). Именно в твёрдом состоянии нитроглицерин развивает рекордную скорость детонации 9,15 км/с.

Он хорошо растворяет в себе некоторые органические вещества, например, камфору и «растворимый пироксилин» (коллодий). Благодаря этому ценному качеству и прекрасным горючим характеристикам нитроглицерин широко применяется в производстве современных видов пороха и твёрдого ракетного топлива.

Нитроглицерин в большой дозе проявляет ядовитые свойства. Свободно впитываясь через кожу, он вызывает головокружение и сильную головную боль, устранить которую можно только чашкой крепкого кофе, желательно с анальгином. Интересно, что бывалые рабочие переносят контакт с коварной жидкостью безболезненно. А вот с дозой более 10 г, принятой внутрь, как известно, пока не справился никто.

## 4.2. Крутые заменители тосола

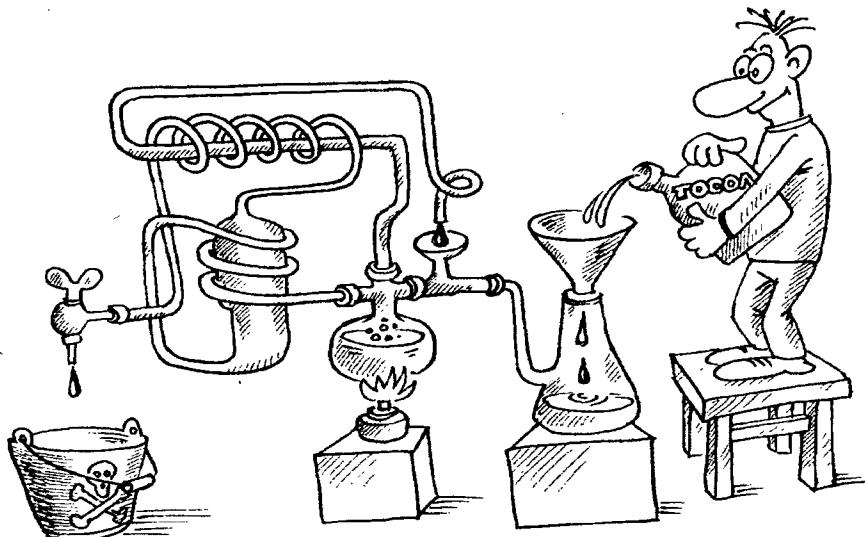
**Б**ывает же такое, живёшь рядом, сталкиваешься каждый день, а об истинных героях жизни и не догадываешься. Также и в химии.

Наверное, не все знают, что этиленгликоль, простейший двухатомный спирт, водный раствор которого используется в качестве антифриза (тосола) для автомобилей, служит основой для производства очень грозного ВВ **нитрогликоля**.



✓ Нитрогликоль  $O_2NOCH_2CH_2ONO_2$  (этиленгликольдinitрат, этиленглиоксидинитрат) - маслянистое желтоватое вещество, растворимое в спиртах, эфире и бензоле, слабо в воде и четырёххлористом углероде. Температура его кристаллизации  $-21,7^{\circ}\text{C}$ , относительная плотность 1,489. Кипение этого продукта начинается при температуре 114-116 $^{\circ}\text{C}$  и заканчивается взрывом. Детонирует от капсюля и удара.

Получают это вещество, приливая этиленгликоль к нитрующей смеси из концентрированной серной и азотной кислоты. Если реакция протекает бурно, то образуется щавелевая кислота, употреблять которую в пищу я не рекомендую.



Взрывное разложение нитрогликоля соответствует его полному сгоранию (кислородный баланс 0%):



$$V_o = 734 \text{ л/кг}, t = 3196^\circ\text{C}, f = 9676 \text{ кДж/кг}, P = 672 \text{ т/м}$$

Теплота его взрыва 6640 кДж/кг, работоспособность в свинцовой бомбе 650 мл, максимальная скорость детонации 7,4 км/с. Как видим, это мощнейшее ВВ превосходит знаменитый нитроглицерин по уровню энергии взрыва на 7%, по фугасному действию на 18%, обладая меньшим критическим диаметром и проявляя в 5 раз меньшую чувствительность к удару. Взрыв вызывает гиря массой 2 кг, случайно падающая на нитрогликоль с высоты 20 см.

Продукт обладает токсичным действием, при хроническом контакте может вызывать поражение нервной системы.

Нитрогликоль используют как компонент трудно замерзающих динамитов. Однако, более высокая, чем у нитроглицерина, летучесть ограничивает его широкое применение.

Менее летучий **нитродигликоль**, входящий в состав многих взрывчатых веществ, например, **угленитов** и **детонитов** отечественного производства.

**i** **Нитродигликоль**  $O(CH_2CH_2ONO_2)_2$  (диэтиленгликольдинитрат) – вязкая бесцветная жидкость. Образует две кристаллические модификации: стабильную ( $t_{пл} 2^{\circ}\text{C}$ ) и лабильную ( $t_{пл} -10,9^{\circ}\text{C}$ ),  $d^{15} = 1,39$ . Растворим в ацетоне, бензоле, эфире, плохо растворим в спиртах и воде. Взрывается от детонатора и очень сильного удара.

Получают нитродигликоль нитрованием диэтиленгликоля (дигликоля). Теплота его взрыва 3980 кДж/кг. Кислородный баланс нитродигликоля –40,8%, поэтому при взрыве он сильно коптит. Его работоспособность в свинцовой бомбе 425 мл, то есть, по фугасным характеристикам он занимает промежуточное положение между гексогеном и октогеном.

Чувствительность нитродигликоля к механическим воздействиям на несколько порядков ниже, чем у «близких родственников»: детонацию вызывает груз массой 2 кг, падающий с высоты 180 см.

Взрывчатые свойства также проявляют динитропроизводные глицерина, причём, в отличие от своего знаменитого родственника они мало чувствительны к механическим воздействиям. Эти вещества обладают более скромными детонационными характеристиками, однако широко применяются при изготовлении морозостойких ВВ. За способность растворять пироксилин их часто используют в технологии бездымных порохов и коллоидных видов твёрдого ракетного топлива.

В начале XX в. для изготовления «незамерзающих» динамитов широко использовался **динитроглицерин**. Однако следует иметь в виду, что этот продукт склонен к гидратации. Приготовленный на его основе динамит со временем поглощает из воздуха до 3% воды, что повышает температуру его промерзания и может стать причиной неприятностей.

**i** **Динитроглицерин** (правильнее глицериндинитрат) для взрывчатых работ представляет эвтектическую смесь двух 1,2- и 1,3-динитроизомеров  $CH_2OHCH(ONO_2)CH_2ONO_2$  и  $O_2NCH_2CH(OH)CH_2ONO_2$ . Первый из них – жидкость с температурой кристаллизации  $-50^{\circ}\text{C}$ . Второй изомер, образующийся в малом количестве, в чистом виде представляет призматические кристаллы с температурой плавления  $26^{\circ}\text{C}$  и разложения  $148^{\circ}\text{C}$ . Применяют как взрывчатый «антифриз» для тринитроглицерина.

Динитроглицерин мало чувствителен к удару и его приготовление относительно безопасно, если Вы не додумаетесь в качестве мешалки использовать детонатор.



*Продукт нетрудно получается путём дробного слиивания 15 мл глицерина к 35 мл охлаждённой (0°C) 94% азотной кислоты (без окислов азота). Температура реакции не должна превышать 20°C. Через 6 часов к раствору добавляют 20 мл воды и осторожно (!) нейтрализуют избыток кислоты концентрированным раствором соды или щёлочи (на производстве используют известь). Дицитроглицерин всплывает в виде масла. Продукт тщательно промывают водой, помня, что его растворимость 7,7%. Образующийся попутно мононитроглицерин остаётся в растворе.*

Он легче тринитроглицерина желатинизирует нитроклетчатку, что позволяет получать стабильную пластичную массу, содержащую 75% пироксилина и 25% динитроглицерина. В связи с этим полезным свойством динитроглицерин применяется для изготовления современных бездымных порохов.



✓ «Глицерилидинитромоацетат»  $\text{CH}_3\text{COOCCH}_2\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{ONO}_2$  (глицерил-2,3-динитроацетат) – мало уступает тринитроглицерину по силе взрыва, обладая меньшей чувствительностью к удару. Получают в две стадии нагреванием до 100°C глицерина с ледяной уксусной кислотой и последующим нитрованием образующегося моноацетата смесью концентрированной азотной кислоты с олеумом при комнатной температуре. Присадка до 10% этого продукта к нитроэфирным ВВ позволяет снизить температуру их промерзания до -20°C. Применяется в производстве морозоустойчивых динамитов.



✓ «Глицериндинитрохлоргидрин» несимметричный (глицерил-2,3-динитрохлоргидрин)  $\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$  – густая желтоватая жидкость, получаемая действием нитрующей смеси на глицерина α-хлоргидрин (продукт гидролиза эпихлоргидрина). Взрывается при действии капсюля-детонатора. Иногда используется для производства «незамерзающих» динамитов.

✓ Глицерина тринитрит  $\text{ONOCH}_2\text{CH}(\text{ONO})\text{CH}_2\text{ONO}$  – желтая маслянистая жидкость с относительной плотностью 1,23, не растворимая в воде, растворяется в эфире и хлороформе. Кипит при 150°C с разложением. Детонирует от капсюля-детонатора.

Известно, что нитроэфиры низших спиртов также обладают взрывчатыми свойствами. Из них наибольший интерес представляют **метилнитрат** и **этинитрат**, способные детонировать от капсю-

ля, при нагревании и даже при механическом ударе. Взрывоопасны даже пары этих соединений.

Механическая чувствительность **метилнитрата** несколько выше, однако оба эфира менее чувствительны к удару, чем нитроглицерин. Метилнитрат – очень мощное бризантное вещество, превосходящее гексоген, имеет внушительные взрывные характеристики:  $V_o = 869\text{-}875 \text{ л/кг}$ ,  $Q = 6690 \text{ кДж/л}$ ,  $t = 2809^\circ\text{C}$ ,  $f = 10511 \text{ кг/см}^2$ ,  $P = 603 \text{ т/м}$ . Его фугасность в бомбе Траутеля составляет 657 мл. Более низкая вязкость метилнитрата в сравнении с нитроглицерином обуславливает при слабой оболочке его большую бризантность. Метилнитрат имеет отрицательный кислородный баланс (-10,4%).

 *Получают метилнитрат по старинке этерификацией метилового спирта азотной кислотой (66-68%,  $d = 1,4$ ) или сернокисло-азотнокислой смесью. На ледяной бане к 3,6 г охлаждённой (0-5°C) нитрующей смеси, состоящей из концентрированных азотной и серной кислот (2:3) при энергичном помешивании приливают 1 г метанола. Через полчаса метилнитрат отделяют от кислотной смеси на делительной воронке. Промывают его содовым раствором и водой.*

В промышленных условиях реакцию проводят в избытке метанола. Отгоняя в конце синтеза лёгкие фракции, получают раствор метилнитрата в метаноле. Эта взрывчатая жидкость, содержащая 72-75% метилнитрата, получила вполне миролюбивое название «Мироль». Она менее чувствительна к встряске, зато при относительной плотности 1,06 скорость её детонации достигает 6,3 км/с, объём газообразных продуктов взрыва составляет 1075 л/кг, теплота взрыва 4620 кДж/кг и фугасность – 370 мл.

 Следует помнить, что пары метилнитрата вызывают головную боль и удушье вследствие необратимого образования в крови метгемоглобина. Не расстраивайтесь, приятный румянец на щеках при этом сохраняется. Как ни странно, тренированные алкоголики страдают от этого вещества меньше, а один из рекомендемых антидотов при подобном отравлении – рюмка водки «на коня».



✓ **Метилнитрат**  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$  – бесцветная подвижная жидкость с запахом хлороформа. Мало растворим в воде (3%)<sup>20</sup>, хорошо растворим в спиртах и эфире;  $t_{\text{кип}} 64,6^\circ\text{C}$ ,  $d^{20} = 1,21$ . Взрывается при ударе, пары детони-

руют при 150°C. Получают действием серной кислоты на смесь метанола и нитрата калия при температуре 15°C в присутствии мочевины, для предотвращения образования нитрита. Жидкое ВВ.

 ✓ **Этилнитрат**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$  – бесцветная жидкость, кипящая при 87,2°C,  $d_{40}^{20} = 1,11$ . Плохо растворим в воде, хорошо – в спирте и эфире. Пары детонируют при 140°C. Получают действием концентрированной азотной кислоты на этианол с последующей разгонкой. Для разрушения образующейся азотистой кислоты добавляют нитрат мочевины (2%). От действия детонатора взрывается.

### 4.3. Манна небесная для военных целей

**П**осылая на землю манну небесную, всевышний справедливо полагал, что страждущие с её помощью утолят голод. Однако люди пошли на многое дальше и приготовили из этого вещества взрывчатку.

В 1843 г. Демонт и Менар синтезировали полный азотистый эфир шестиатомного спирта маннита – **гексанитроманнит**.

Наиболее подробно исследовал это сильнейшее взрывчатое вещество профессор Н.В. Соколов, который даже предложил заменить им гремучую ртуть в капсюлях.

Для приготовления этого грозного продукта лучше использовать чистый маннит. Он применяется в медицине в качестве диуретика, а также компонента косметических средств. Можете воспользоваться так называемой «маннной» – напльвами из застывшего сока на ясене или, ещё лучше, платане, которые содержат 50-90% маннита.

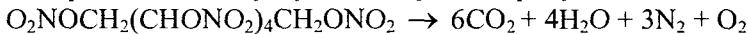
 **В агатовой ступке растирают 1 г маннита и постепенно приливают 4 мл концентрированной азотной кислоты ( $d = 1,52$ ). Остывший раствор переносят в химический стакан и осторожно добавляют 6 мл концентрированной серной кислоты ( $d = 1,84$ ), помешивая стеклянной палочкой. Выпадает белая творожистая масса. Надосадочную жидкость аккуратно сливают. Осадок тщательно промывают, растирая его в ступке сначала в чистой воде, а затем в 1% растворе пищевой соды, и, наконец, обратно в воде до нейтральной реакции. Отфильтрованный продукт кристаллизуют из спиртовых растворов и сушат при 35-40°C.**



 ✓ Гексанитроманнит  $O_2NOCH_2(CHONO_2)_4CH_2ONO_2$  (D-маннита гексанитрат, нитроманнит) - тонкие шелковистые иглы из этанола, жирные на ощупь. Содержание азота составляет 18,58%. Продукт легко прессуется в плотные куски ( $d = 1,604\text{--}1,806$ ). В воде не растворим, умеренно растворяется в этаноле (2,9%<sup>13</sup>) и эфире (2,86%). При 112–113°C плавится, медленно разлагаясь, выше 120°C и при ударе детонирует.

В малых количествах нитроманнит вначале плавится, а затем взрывается. Однако, нагреваемый в массе, как и большинство ВВ, детонирует без предупреждения. На свету при повышенной влажности, а также при длительном нагревании выше 50°C он постепенно разлагается, выделяя окислы азота. От удара молотком нитроманнит детонирует с сильным взрывом.

Исследования Н.В. Соколова, Берто, Вьеля и Сарро показали, что это вещество имеет очень внушительные взрывные характеристики. Учитывая высокую скорость детонации (6,9–7,8 км/с), нитроманнит практически не уступает нитроглицерину:



$$V_o = 691 \text{ л/кг}, t = 3247^\circ\text{C}, f = 9247 \text{ кг/см}^2, P = 616 \text{ т/м}$$

Его взрывное разложение протекает с положительным кислородным балансом, поэтому добавление к реагирующей массе некоторых горючих веществ позволяет усилить фугасное действие.

Капсюля с прессованным гексанитроманнитом по силе передаваемого импульса не уступают гремучертутным и заряда в 1–2 г достаточно для устойчивой детонации пироксилина. Однако, высокая механическая чувствительность и, порой, ненадёжность таких капсюлей ограничивают их промышленное изготовление, а также ВВ на основе гексанитроманнита.

#### 4.4. Осторожно, ПЭН

 Четырёхатомный спирт эритрит, который содержится в некоторых водорослях и лишайниках, нашёл применение не только для изготовления эмульгаторов и быстро высыхающих масел, но и для получения детонирующих при ударе и нагревании нитроэфиров.

✓ Тетранитроэритрит  $O_2NOCH_2CH(ONO_2)CH(ONO_2)CH_2ONO_2$  – белый мелкокристаллический порошок не растворимый в воде. Легко кристаллизуется в виде прозрачных пластинок из этанола или медицинско-



го эфира;  $t_{\text{пл}} = 61^{\circ}\text{C}$ ; при дальнейшем нагревании взрывается. Промышленное применение ограничено высокой механической чувствительностью и склонностью к детонации.

Значительно большую популярность приобрёл его ближайший гомолог **тетранитропентаэритрит** – знаменитый «ТЭН». Это мощнейшее бризантное ВВ синтезировали Толенс и Виган (1894) через стадию образования пентаэритрита, конденсацией формалина с ацетальдегидом в щелочной среде, и последующим нитрованием продукта концентрированной азотной кислотой.

✓ **Тетранитропентаэритрит**  $\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$  (пентаэритротетранитрат, пентит, никерит, ТЭН, тзи) – белые с желтоватым оттенком кристаллы: тетраэдрические из ацетона или призматические из этанола;  $t_{\text{пл}} = 140\text{--}141^{\circ}\text{C}$  с медленным разложением. Относительная плотность кристаллов 1,773, максимальная плотность прессуемого ТЭНа 1,6. Продукт трудно растворим в воде (0,01%<sup>19</sup> и 0,035%<sup>100</sup>), этаноле и эфире, растворим в ацетоне (58,8%<sup>50</sup>) и диметилформамиде (70%<sup>100</sup>). Химически весьма устойчив. Разлагается при кипячении с водой до динитропентаэритрита, особенно при подкислении или подщелачивании. Детонирует от капсюля и сильного удара. Применяется в медицине.

ТЭН более чувствителен к механическому воздействию, чем гексоген или октоген, но в отличие от них более стабилен при хранении. Чистый продукт мало чувствителен к трению, зато надёжно реагирует на удар. Его устойчивая детонация достигается взрывом 0,03 г азота свинца или 0,17 г гремучей ртути. Температура вспышки ТЭНа  $205\text{--}225^{\circ}\text{C}$ ,  $Q = 5760 \text{ кДж/кг}$ , скорость детонации 6,11 км/с (d 1,17), 7,52 км/с (d 1,51), 8,35 км/с (d 1,72).

⚠ **В неплотной массе ТЭН горит слабым пламенем. Однако не увлекайтесь: его неустойчивое горение чаще всего заканчивается детонацией, причём, как всегда внезапно.**

Для получения ТЭНа нужна самая малость – найти пентаэритритовый спирт, который к тому же обладает наркотическим действием.



**К 30 г азотной кислоты концентрацией 93–96% постепенно при помешивании присыпают 6 г пентаэритрита так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше  $20^{\circ}\text{C}$ . Раствор выдерживают 30 минут, постоянно перемешивая и контролируя температуру. Вскоре начинает выпадать осадок. Его отфильтровывают и промывают водой.**





*Внимание! Разводить реакционную смесь водой в данном случае весьма опасно. Концентрированная нитрующая масса может разогреваться с выделением окислов азота, разложением ТЭНа и даже его воспламенением! Правда, подобная угроза имеет место при промышленных загрузках. В любом случае правильное выливать реакционную массу в большой объём холодной воды. Ещё безопаснее отфильтровывать осадок через силиконовый фильтр, не разбавляя нитрующую смесь.*

*Затем влажный продукт размешивают с 1% раствором пищевой соды и осторожно нагревают до 70°C, повторно отфильтровывают, промывают водой и сушат.*

*Профи для лучшей очистки и стабилизации растворяют ТЭН в ацетоне, добавляют к нему щепотку карбоната аммония, фильтруют и осаждают из горячего фильтрата водой.*

Дело в том, что при хранении больших количеств плохо стабилизированного ТЭНа возможно его спонтанное разложение. Выделение окислов азота сопровождается повышением температуры и заканчивается взрывом.

*Этот синтез можно слегка видоизменить. 7,5 г сульфата пентаэритрита растворяют в 20 мл охлаждённой концентрированной азотной кислоты ( $d = 1,51$ ) так, чтобы температура реагирующей массы не поднималась выше комнатной. При более низкой концентрации кислоты, а тем более при повышении температуры реакция усложняется образованием смеси малостабильных нитроэфиров и продуктов окисления пентаэритрита.*

*Через 20 минут в реакционную массу добавляют лёд. Кристаллический осадок отфильтровывают, промывают водой, затем тёплым раствором 1% бикарбоната натрия. Получают до 11 г ТЭНа. Для стабилизации его кристаллизуют из водного ацетона как описано выше.*

Малый критический диаметр детонации (1-1,5 мм) позволяет использовать ТЭН для изготовления детонирующих шнурков, снаряжения капсюлей-детонаторов в качестве вторичного заряда, промежуточных детонаторов, а также в производстве пластифицированных ВВ. Капсюля-детонаторы на его основе обладают значительно большей инициирующей способностью, чем гремучертутные или

азидотетриловые, однако из-за высокой чувствительности в чистом виде ТЭН для снаряжения боеприпасов применяется ограниченно.

Сплав **тетранитропентаэритрита** с тринитротолуолом, **пентолит**, широко применяемый в США, очень мощное бризантное ВВ. Его используют в боеприпасах и промежуточных детонаторах для подрыва аммонитов.



Следует иметь в виду, что это токсичное вещество вызывает раздражение верхних дыхательных путей, гиперемию (покраснение) кожи и слизистой оболочки.

ТЭН является неотъемлемым компонентом многих сосудорасширяющих препаратов (**эринит**, **нитропентон**, **нитринал**), которые, как Вы уже догадались, также обладают бризантным действием. Если Вам не удалось воспользоваться пентаэритритом, то уж приобрести в аптеке эти лекарства можно без рецепта.



*Таблетки эринита растирают в ступке и заливают ацетоном. На 100 таблеток добавляют 70-80 мл ацетона. Массу тщательно перемешивают, слегка нагревают в горячей воде, не доводя до кипения и фильтруют. К фильтрату приливают 0,5 л воды. На поверхности жидкости собирается стеарин, а в осадок выпадает около 2 г ТЭНа. Стеарин и большую часть надосадочной жидкости сливают, а вполне чистый ТЭН отфильтровывают и сушат.*



|| Прежде чем взять готовый продукт в руки, необходимо знать, что в сухом виде он сильно электризуется и это весьма усложняет работу с ним. При сушке больших коли-





Чество этого вещества обязательно заземляют всё оборудование, чтобы случайная электростатическая искра не напомнила, что это действительно ТЭН.

## 4.5. Как русскую рулетку занесло в Швейцарию

**Н**адо сказать, что слава – достаточно тяжёлое испытание для людей, мимо которых она прошла незаслуженно. В 1853 г. академик Петербургской академии наук Николай Николаевич Зинин (1812-1880) и поручик артиллерии, а впоследствии генерал-лейтенант Василий Фомич Петрушевский (1829-1891) первыми в мире предложили нитроглицерин для артиллерийского снаряжения. Один из удачных составов **динамагнит** (**динамит Петрушевского**, сост. 254, табл. 16) в качестве абсорбента (поглотителя) содержал пористый минерал магнезит ( $MgCO_3$ ) и отличался высокой стабильностью и безопасностью в обращении. Он не взрывался от умеренного удара, трения и даже зажигания, но стабильно детонировал от небольшого количества гремучей ртути в металлическом капсюле. Кроме того, его химическая устойчивость при хранении оказалась значительно выше, чем свободного нитроглицерина, так как карбонат связывает спонтанно выделяющиеся окислы азота.

Только за 1866 г. в России было произведено 3000 кг нитроглицерина. На вооружении русской армии уже появились снаряды с десятикилограммовой нитроглицериновой начинкой, когда химик-инженер Альфред Нобель, прошедший накануне в Петербурге стажировку у Н.Н. Зинина, получил патент (1864) на способ изготовления нитроглицерина в качестве взрывчатого вещества.



Дело в том, что промышленники-изобретатели шведского происхождения Нобели (отец, сыновья и внук) жили в России. Старший Нобель – Эммануэль (1801-1872) был изобретатель подводных мин и основал в С.-Петербурге механический завод, переименованный ныне в «Русский дизель». Людвиг (1831-1888), родной брат знаменитого А. Нобеля, был талантливый конструктор станков, а с 1879 г.

 вместе с братьями и сыном создал нефтеперерабатывающий завод в Баку «Товарищество братьев Нобелей».

Альфред Нобель, вооружившись глубокими познаниями, сумел раскрыть свой огромный организаторский талант, лишь переехав на историческую родину, создав в Швеции, Германии и Англии империю заводов по производству взрывчатых веществ.

Поначалу, когда использование чистого нитроглицерина вследствие многочисленных несчастных случаев было запрещено в большинстве стран мира, А. Нобель предложил для его хранения и транспортировки использовать раствор в древесном спирте, не чувствительный к механическим воздействиям. Перед взрывными работами нитроглицерин осаждали водой.

 Я надеюсь, что медицинский нитроглицерин Вашей бабушки не ждёт та же участь.

В 1867 г. А. Нобель использовал более удачный наполнитель для нитроглицерина аморфный кремнезём «кизельгур» – продукт отмирания диатомовых водорослей (радиолярий). Этот минерал чаще встречается под названием «инфузорная земля», а на тот момент времени он в огромных количествах разрабатывался в Ганновере.



 В том же году (1867) Нобель запатентовал первый динамит под интересным названием «Безопасный взрывчатый порошок Нобеля».

По исследованиям Бекергина кизельгур на 95% состоит из двуокиси кремния, а одна его весовая часть впитывает четыре части нитроглицерина. По технологии кизельгур прокаливали до 500°C для выжигания примесей, при этом содержание кремнезёма повышалось до 98%. Измельчённый и просеянный продукт смешивали в

просвинцованных деревянных ящиках с нитроглицерином и набивали в пергаментные патроны диаметром 2,5 см и 5 см. В качестве химического стабилизатора добавляли обезвоженную соду.

**Нормальный кизельгур-динамит Нобеля №1** (сост. 255) содержал 75% нитроглицерина, имел пластичную тестообразную консистенцию, жирную на ощупь, чаще красновато-бурового цвета из-за присутствия солей железа в поглотителе. Его удельный вес колебался в пределах 1,59-1,65 ( $V_o = 535$  л/кг,  $Q = 4632$  кДж/кг,  $t = 2940^\circ\text{C}$ , скорость детонации 5,0-6,0 км/с).

При хранении в оптимальных условиях (без перегрева и промерзания) такой динамит без существенных изменений хранится десятилетиями, необходимо только периодически контролировать его качество пробой Абеля на нитроглицерин.

Динамит легко выдерживает умеренное нагревание и даже при  $100^\circ\text{C}$  начинает разлагаться только через час.

На открытом воздухе патроны при местном поджоге медленно сгорают без взрыва синеватым пламенем, если только Вы не решите сделать из них пионерский костёр. Зажигание в закрытом сосуде или в массе более 25 кг заканчивается взрывом.

Для взрыва динамита в шпуре достаточно простого воспламенения посредством чёрного пороха.

**Восприимчивость динамина №1** к детонации такова, что патроны массой 100 г взрываются на расстоянии 1,8 м друг от друга.

Для надёжности и полноты взрыва лучше пользоваться детонатором силой в 1-1,5 г, а для промёрзшего динамина – до 2 г, так как он менее чувствителен. Однако закристаллизовавшийся состав может взорваться во время забивания в шпур и даже сверления отверстия для закладки детонатора.

В нормальном состоянии он мало чувствителен к удару, а от попадания пули детонирует только на близком расстоянии.

Замороженный динамит сгорает медленнее, но ведёт себя опаснее и может взорваться даже в небольшой массе.

Оттаивание динамитных патронов лучше производить в тёплом помещении, но можно использовать и тазик с тёплой водой (30-35°C!). Вода частично вытесняет нитроглицерин в виде экссудата, изменяя структуру динамина, поэтому хранить его после такой обработки нежелательно.

Таблица 16. Гурдинамиты и смешанные динамиты

№	%	Динамит									
		254 Петрушевского	255 Кизельгур-Д. Нобеля №1 норм.	256 Д. Нобеля №1 сорт II	257 Д. Нобеля №1 сорт III	258 Д. Французский сорт I	259 Д. Французский сорт II	260 Д. Французский сорт III	261 Д. Ибоса фр. специальный	262 Карбонит фр.	
Калия нитрат											35
Нитроглицерин	25	75	50	30	75	50	30	90			25
Ржаная мука											40
Мел							1,5	1			
Сода		0,5	0,5	0,5							
Кизельгур		24,5	49,5	69,5							
Ранданит					20,8				1		
Кремнезём вьерзонский					3,8	48					
Кремнезём лапуанский							60				
Кремнезём искусственн.											8
Магнезит	75				0,4				1		
Шлак							4				
Охра						0,5	5				

№	%	Динамит									
		263 Карбонит герм.	264 Карбонит австр.	265 Калмагт	266 Д. чёрный фр.	267 Д. сахарный фр.	268 Д. Нобеля №2	269 Д. Нобеля №2 марка А	270 Д. Нобеля №2 марка В	271 Д. Нобеля №2 марка С	
Калия нитрат	38										71
Натрия нитрат	40	35						69			
Аммония нитрат											75
Нитроглицерин	26	30	20	55	40	35	20	18	18		
Сера			10								
Уголь древесный			15					4	3	10	
Кокс				40							
Древесная мука			20								
Ржаная мука	36	30									
Мел					1						
Сода						0,5					
Сахароза					59						
Парафин							7	4	1		
Кизельгур						64,5					
Шлак				5							

Таблица 16. Продолжение

% №	272	273	274	275	276	277	278	279	280
Калия нитрат			66		33			26	
Калия хлорид									4,5
Натрия нитрат						63	37		70
Аммония оксалат							1		
Бария нитрат	70	15,2						5	
Нитроглицерин	20	55,8	22	42	26	15	35	25	18
Уголь древесный	10	2,8	12						
Древесная мука					41	21	27	34	5,5
Магния сульфат					47				
Сода						1			2
Крахмал								10	
Кизельгур		26,2							
Трепел					11				
% №	281	282	283	284	285	286	287	288	
Калия нитрат			32					27,5	9
Калия хлорид					7,2				
Натрия нитрат				45	22,3	32,6			56
Натрия сульфат		44							
Аммония оксалат			10			0,4	8	2	
Бария нитрат	32							4	
Нитроглицерин	26	44	24	40	30	50	23	24	
Древесная мука	40	12	34	15	40,5	17	37	9	
Мел								0,5	
Сода	2								

Первые заводы по производству динамита А. Нобель построил в Германии, а чуть позже в Швеции. Его **динамит №1** выпускался трёх сортов с содержанием нитроглицерина: 75% (**тип I**, сост. 255), 50% (**тип II**, сост. 256) и 30% (**тип III**, сост. 257).

За короткий период времени в мире появились сотни видов динамита. Их можно разделить на две большие группы: с инертным (табл. 16) и активным поглотителем (табл. 17).

Первые получили название «**гурдинамиты**». В числе распространённых сорбентов для их изготовления помимо кизельгура применяют ранданит, доломит, магнезит, отожжённую слюду (вермикулит), каолин, тальк, гипс, охру, шлаки и даже толчёный кирпич.

Очень популярный в своё время **красный гурдинамит** содержал инфузорный кремнезём – трепел. В конце XIX в. этот вид динамитов широко производился во Франции на правительственный

фабрике в Вонже. В качестве поглотителя использовали местное сырьё: вьерзонский и лапуанский кремнезём, ранданит, медонский мел и охру. По содержанию нитроглицерина они соответствовали динамитам **А. Нобеля сортов №I-III** (сост. 258-260). Наиболее сильный французский **гурдинамит специальный Ибоса** содержал 90% нитроглицерина, абсорбированного на искусственном кремнезёме (сост. 261).



Французы первыми наладили выпуск гризутиндинамитов, так называемых «гризутитов», применяемых в загазованных шахтах. В состав таких динамитов для снижения температуры взрыва стали вводить нитрат аммония (табл. 12), а также различные кристаллоидраты (горькую и английскую соль, квасцы, соду и др.).

 В настоящее время **гурдинамиты** в нашей стране промышленного значения не имеют, но их можно использовать вместо фляги для перевозки нитроглицерина.

Динамиты, в которых нитроглицерин смешан с горючим основанием, обладают большей мощностью. В качестве активных сорбентов применяют древесный уголь, ржаную муку (различные **карбониты**, сост. 262-264), древесные опилки (например, **кадмит**, сост. 265) и даже крахмал (сост. 279).

**Целлюлозные динамиты**, содержащие в качестве поглотителя древесную муку, отличаются лёгкостью приготовления и высокой стабильностью при нормальных условиях хранения.

В своё время, французами использовался **чёрный динамит**, содержащий коксовую пыль, мелкий песок и 55% нитроглицерина (сост. 266).

В период франко-пруссской войны 1870-1871 гг. при осаде Парижа французы для вскрытия льда на Сене вынуждены были в спешном порядке изготовить и применить **сахарный динамит** с поглотителем из кускового тростникового сахара, пропитанного нитроглицерином (сост. 267).

Подобные динамиты оказались менее устойчивы, чем кизельгуровые. Для того, чтобы при взрыве горючие компоненты выгорали полностью и не образовывался угарный газ, в составы дополнитель но стали вводить окислители: нитраты или перхлораты.

При разработке горных залежей, где требуется получение объёмных масс, применяют взрывчатые вещества с пониженным дробящим и усиленным метательным действием. Для этого хорошо подходят **пороховые динамиты** с поглотителями на основе дымного пороха, который снижает скорость ударной волны подобных составов.

Классическим представителем таких динамитов является **кёльнский порох**, представляющий собой чёрный порох, пропитанный нитроглицерином.

Широкое применение в своё время получили **пороховые динамиты Нобеля №2** разных сортов (**A, B, C и D**). Горючим элементом для них служил уголь, пластифицированный парафином, а окислителями – азотнокислые соли. Содержание нитроглицерина в этих динамитах составляет 18-20% (сост. 268-272).

В числе наиболее известных пороховых динамитов, содержащих нитрат натрия: **кадмит** (нитроглицерин 20%, сера, уголь, древесная пыль, сост. 265), **петролит** (нитроглицерин 60%, уголь, древесная масса и спермацет – воскообразное вещество из китового жира) и **динамит Нобеля №2, А** (нитроглицерин 20%, парафин, уголь, сост. 269). Эти вещества отличались невысокой себестоимостью, однако, в силу гигроскопичности имели более ограниченный срок хранения.

Пороховые динамиты с калийной селитрой оказались надёжнее в эксплуатации. В арсенале таких взрывчатых веществ: **рендрок** (нитроглицерин 40%, древесная мука, парафин), **себастин** (нитроглицерин 68%, древесный уголь), **динамит Нобеля №2,С** (сост. 271), **динамит Нобеля №3** (сост. 274) и др.

Часто для снижения себестоимости этих составов часть калийной селитры подменялась натриевой: **титанит** (нитроглицерин 40%, древесная мука, уголь), **вирит** и др. Очень популярны такие динамиты были в Америке, где им придумали очень вычурные названия: **атлас-, геркулес-, гигант-, гекла-, этна- и вулкан-порох**.

Динамиты на основе аммиачной селитры получили название **детониты**. В своё время в их числе применялись: **аммониаккрут** (нитроглицерин 14%, уголь), **амидоген** (нитроглицерин 75%, парафин, уголь), **серания** (нитроглицерин 18%, древесные опилки, бензол или крезол), **динамит Нобеля №2,В** (нитроглицерин 18%, парафин, уголь, сост. 270). Они обладают могучим фугасным действием. Так, **аммониаккрут** ( $V_o = 879$  л/кг) при взрыве выделяет газов в 1,65 раза больше, чем **нормальный кизельгур-динамит**. Взрывчатые вещества этой группы прекрасно зарекомендовали себя в горном деле и многие из них после небольшого усовершенствования широко применяются и сегодня.

Отечественный **детонит М** представляет собой порошкообразное жирное на ощупь взрывчатое вещество на основе трудно замерзающей смеси нитроглицерина и нитродигликоля. Выпускается в патронированном виде, водоустойчив, надёжно детонирует в зарядах малого диаметра (критический диаметр в стальной оболочке 4-5 мм, бумажной – 8-10 мм). Предназначен для подрыва крепких пород и как промежуточный детонатор для аммонитов. Теплота его взрыва 5800 кДж/кг,  $V_o = 832$  л/кг, работоспособность в свинцовой бомбе 500 мл, скорость детонации до 5,2 км/с.

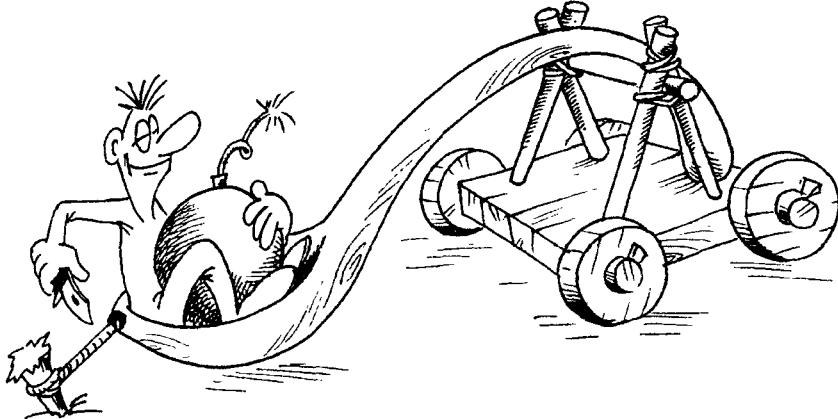
Для ослабления чувствительности к механическому воздействию в состав некоторых динамитов с пороховым поглотителем приспособились добавлять аморфный кремнезём. Так, ещё А. Нобель предложил **динамит №2,Д** (сост. 272) с нитробаритовым окислителем. Вскоре после этого на фабрике Кребса вблизи Кёльна был освоен выпуск очередной разновидности пороха **литофрактор** анало-

гичного содержания с кизельгуром, но более устойчивый к удару (сост. 273).

Этим взрывчатым веществом пруссы начиняли разрывные снаряды в войне 1870-1871 гг. с Францией. Также известен **литофрактор**, содержащий серу и натриевую селитру.

Вместо нитратных окислителей в состав некоторых взрывчатых веществ этого типа вводилась бертолетова соль. К примеру, **динамит Хорелая** представлял собой тонко измельчённую смесь этой соли, древесного угля и чернильных орешков, пропитанную нитроглицерином.

Применявшийся в своё время **рудничный динамит** (сост. 275) включал до половины состава прокаленной английской соли, однако плохо хранился из-за склонности к гидратообразованию.



Замечательное свойство нитроглицерина желатинировать нитроклетчатку позволило значительно улучшить физико-химические характеристики ВВ на его основе (табл. 17).

Идея подобных динамитов принадлежит сэру Фридриху Абелю, который в 1867 г. в Англии взял патент на приготовление **глиоксилина**, поглотителем нитроглицерина, в котором является низко нитрованная измельчённая хлопковая бумага (сост. 294).

Почти в то же время подобный состав был предложен австрийцем Трауцлем. Его динамит представлял смесь нитроглицерина с пироксилиновым тестом, содержавшим 15% воды.

**Таблица 17. Желатинированные динамиты с активным основанием**

№ %	289			290			291			292			293			294			295			296			297			297		
	Гремучие студни									Желатин-динамиты												Гелигниты			Фр. №1			Гризут-гелигнит		
	Нобеля			Динамит Трауця			Глюкоксилит			Гелигниты			Фр. №1			Гризут-гелигнит			Гелигниты			Фр. №1			Гризут-гелигнит					
	A	B	C																											
Калия нитрат		9	16				15	3,5											23,5	28	34	19								
Натрия нитрат																			27											
Аммония оксалат																													12	
Нитроцеллюлоза	7	6	4	29,5	5	30		2,5		3,8		4		3		3														
Нитроглицерин	93	82	70	70	75	65,5	62,5	65	60	57	57																			
Древесная мука			2		5			8				8							8	6	9									
Ржаная мука			8																											
Сода				0,5		1																								
Целлюлоза		3																	7,5											
Охра																			0,2											

№ %	Желатин-динамиты												Гризут-Мартенит																
	Дуалин			Студенистый агл. №1			Студенистый агл. №2			Студенистый агл. №3			Студенистый агл. №4			Студенистый агл. №5			Студенистый агл. №6			Студенистый агл. №7			Студенистый агл. №8				
Калия нитрат	18	20	26	41				44											27										
Калия перхлорат																			27										
Натрия нитрат																												28	54,5
Аммония оксалат																			29	30	29								
Динитротолуол																												12,5	40
Нитроцеллюлоза	3	30	2	1	3	2,5	0,7	1	1	1	0,5																		
Нитроглицерин	55	50	63	44	47	36	33	32	32	32	22,5	60																	
Уголь древесный								6																					
Древесная мука	7		9	14		6	10,3	10	10																				
Крахмал						50																							
Вазелин								5,5																					
Целлюлоза																												10	
Магния сульфат	17																												

Первое промышленное производство нитроцеллюлозного динамита было наложено в 1869 г. Дитмаром, который в Шарлоттенбурге в Швеции основал фабрику по производству взрывчатого дуалина с абсорбентом из смеси нитрованных древесных опилок и калийной селитры (сост. 301).

**Дуалин Дитмара** представляет собой пластичный продукт желтовато-бурового цвета. Он более чувствителен к нагреванию, чем кизельгур-динамит, но весьма устойчив к механическим воздействиям. Замерзает дуалин при более низкой температуре. При длительном пребывании в воде теряет часть селитры, не выделяя при этом экссудат нитроглицерина.

Впоследствии «дуалинами» стали называть всякие динамиты, содержащие обработанную азотной кислотой древесную массу. **Американские дуалины**, изготовленные в Сан-Франциско, содержали 60-80% нитроглицерина с примесью калийной селитры. **Рексит**, производимый в Австрии фирмой Диллера, представлял смесь нитрата калия, нитрованной древесной муки, древесной гнили, мела и 62% нитроглицерина. **Венгерский меганит**, выпускаемый в Цюрихдорфе, включал натриевую селитру, нитрованную и обычную древесную пыль, а также от 7 до 60% нитроглицерина.

Первоначально на заводах А. Нобеля был освоен выпуск **целлюлозного динамита**, усовершенствованного Трауцлем (сост. 292). Поглотителем в нём использовалась древесная масса, обработанная азотной кислотой. Он представлял бурую тестообразную массу относительной плотностью 1,0, притягивающую на воздухе до 2% влаги. Даже при длительном хранении под водой этот динамит не выделял экссудат нитроглицерина. Однако, достаточно было сжать его между листами писчей бумаги, чтобы при высыхании на ней образовались жирные пятна, взрывающиеся при сильном ударе. Этот динамит не замерзал при 0°C, был устойчив к механическим ударам и детонировал только от капсюля.

Похожими свойствами обладал бельгийский динамит **палеин**, предложенный Ланфреем, и содержащий 30% и 50% нитроглицерина в измельчённой высоконитрованной овсяной соломе.

В 1876 г. А. Нобель запатентовал двухкомпонентный динамит – **громующий студень**, иногда называемый «**запальный или взрывчатый желатин**» (сост. 289-291). Он представлял коллоидный раствор низконитрованной клетчатки (коллодия) в нитроглицерине. Это был первый однородный (гомогенный) динамит, в отличие от предыдущих нитроцеллюлозных, содержащих в высоконитрованном пироксилине лишь следы растворимого коллодия и представляющих гетерогенные смеси.

**Нормальный гремучий студень** содержит 93,7-94,5% нитроглицерина. По цвету и консистенции он напоминает полузастывший казеиновый клей, жирный на ощупь. Продукт без усилия режется ножом, обладает удельным весом 1,6, воспламеняется при 240°C. Он очень устойчив при обычных условиях хранения, не выделяет нитроглицерин даже при большом давлении, не претерпевает изменения при длительном контакте с водой, лишь покрывается белёсым налётом. Гремучий студень хорошо переносит удар. При промерзании (ниже 12°C) он превращается в беловатую твёрдую массу, в отличие от кизельгур-динамитов, очень чувствительную к механическому воздействию. В этом состоянии продукт детонирует даже от удара палкой, не говоря о забивке в шпур.

*По описанию Робертса для приготовления нормального гремучего студня к нагретому горячей водой (50°C) в медной чашке нитроглицерину (9,3 г) добавляют небольшими порциями при постоянном помешивании тонко измельчённый колloid из хлопка (0,7 г). Через час образуется однородная, прозрачная, желатинообразная масса. Добавление малых количеств спирта, эфира, ацетона или камфоры облегчает желатинизацию и делает операцию менее опасной.*

Учтите, прежде чем смешать компоненты, великий А. Нобель успел составить завещание. С 1895 г. А. Нобель организовал фонд по присуждению премий за выдающиеся заслуги в областях науки, литературы и защиты Мира. Вакантные места лауреатов не укомплектованы по сегодняшний день.

Установлено, что введение в желатин-динамиты небольших количеств камфоры, бензола или нитробензола сильно снижает их механическую чувствительность. Так например, добавление к гремучему студню до 4%



камфоры делает состав нечувствительным даже к удару пули с близкого расстояния. Правда, температура воспламенения таких динамитов может превышать 330°C и для их подрыва требуется мощный промежуточный детонатор, чаще нитроглицерин-пироксилиновый (60:40).

Последующие исследования позволили увеличить содержание коллония в подобных составах до 50%, однако для взрывных работ они оказались малопригодными из-за низких детонационных качеств. Мы к ним ещё вернёмся.

Уже к концу XIX в. появились многочисленные **коллоксилиновые динамиты** с твёрдыми взрывчатыми веществами, например, **английский студенистый динамит Нобеля** (сост. 302, 303), состоящий из гремучего студня (2,5% коллония) и пороховой смеси (селитра-древесная мука 75:25).

В зависимости от содержания нитроглицерина современные динамиты такого типа условно подразделяют на несколько групп.

**Гремучие студни**, состоят на 70-94,5% желатинированного нитроглицерина иногда с добавлением нитратов, хлоратов, перхлоратов и целлюлозы. Они и сегодня являются наиболее мощными ВВ. **Классический гремучий студень А** (сост. 289) в 1,5 раза пре-восходит **нормальный кизельгур-динамит №1** по взрывным каче-ствам ( $V_o = 710 \text{ л/кг}$ ,  $t = 3213^\circ\text{C}$ ,  $f = 9396 \text{ кг/см}^2$ ,  $P = 660 \text{ т/м}$ ). Такие вещества представляют желеобразную массу янтарного или желто-серого цвета ( $d 1,5-1,6$ ). При поджигании на открытом пространстве тонким слоем они быстро горят не взрываясь. Они не гигроскопичны и могут использоваться для подводных взрывов.

**Желатин-динамиты** (пластичные динамиты, гелигниты сост. 294-299) содержат больше активных наполнителей и около 50-70% нитроглицерина. В России **пластичные динамиты** стали изго-тавлять со второй половины 70-х годов XIX в. Они применяются для подрыва пород средней твёрдости (**пластовые динамиты**).

Первые **гелигниты** вместо более дорогой калийной селитры включали натриевую. Они были весьма гигроскопичны и долго не хранились. Один из подобных желатин-дина-митов содержал 62,5% нитроглицерина, 2,5% коллоксилина, 27% нитрата натрия и даже 8% древесной муки (сост. 295).



Составы, содержащие менее 30% нитроглицерина, как правило, динамитами не называют (**детониты, углениты, иониты, гризутиндиниты, мартиниты**, сост. 309).

Динамиты, включающие в качестве окислителя аммиачную селитру, **аммонжелатиндиниты**, описаны выше.

Появились многочисленные рецепты «незамерзающих» **динамитов**, содержащих в качестве антифризных добавок нитроэфиры многоатомных спиртов (до 10%), растворяющихся в нитроглицерине (нитрогликоль, нитродигликоль, динитроглицерин, глицериндинитроацетин, глицериндинитрохлоргидрин несимметричный).

Иногда в качестве активного основания применяют классические взрывчатые вещества, к примеру, очень сильный состав 310 для скальных работ представляет смесь нитроглицерина с динитротолуолом (3:2).

Следует отметить, что динамиты склонны к старению и экспансации, весьма опасны в изготовлении и эксплуатации, требуют хранения в тёплом помещении. Они ограниченно применяются в горном деле для подрыва крепких пород, но с 60-х годов XX в. в основном заменены безопасными аммонийными ВВ, в состав которых часто входят в небольших количествах вместе с нитроклетчаткой для облегчения детонации.

## Глава 5. Но никого не может он согреть

### 5.1. В поисках искусственного шёлка

**D**аже заурядный замысел можно выполнить блестяще. Разрабатывая способ получения искусственного шёлка, Браконо (1832) и Пелуз (1838) впервые выделили образцы «взрывчатой нитроцеллюлозы» (грамотнее – нитрат целлюлозы), так называемой «нитроклетчатки» (**коллоксилин и пироксилин**). Так уж случается, что открытие легче осуществить, чем утвердить свой приоритет. Наверное, поэтому патент на это изобретение принадлежит не им, а немецкому химику Христиану Шейнбейну (1799-1868), предложившему производство пироксилина из ваты (1846).

При желании, Вы можете воспроизвести подвиг первооткрывателей пироксилиновой взрывчатки, но даже если Вы не сапёр – это ещё не значит, что судьба разрешит Вам ошибиться дважды.

**Небольшой кусок ваты прокипятите полчаса в пробирке в 2% растворе щёлочи, тщательно промойте его водой, отожмите стеклянной палочкой, а надосадочную жидкость слейте. Затем медленно и осторожно прилейте 3 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл концентрированной серной кислоты. В случае разогревания охладите пробирку под струёй холодной воды! Через полчаса нитрующую смесь осторожно слейте, осадок тщательно промойте водой и высушите.**

**||** Полученный продукт можете сжечь на ладони. Если синтез прошёл удачно – ожога не будет!

При обработке ваты щёлочью образуется марсеризованный хлопок, который при взаимодействии с нитрующей смесью легко превращается в нитроклетчатку. Синтез можно осуществить и прямым взаимодействием ваты с нитрующей смесью, но в этом случае реакция протекает труднее, а степень нитрования может быть ниже.

Основная заслуга в разработке **технологически «стойкого пироксилина»** (1848) принадлежит нашему соотечественнику Александру Александровичу Фадееву (1810-1898) (прошу не путать с его полным тёзкой, экспресс-председателем союза писателей СССР, автором романа «Молодая гвардия»).

В числе многочисленных технологий получения нитроклетчатки в своё время также применялись способы: Штенбейна (1845), Ленка (1852), Абеля (1865), Нобеля, Зельвига, Роско и Манна.

Огромный вклад в изучение этого продукта внесли наши соотечественники: Дмитрий Иванович Менделеев (1834-1907), И.М. Чель-



цов, П.М. Чельцов, П. Рубцов, С. Вуколов, Ф. Ворожейкин и А. Григорович.

Первоначально нитратам целлюлозы приписывали формулу  $C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x$ , для которой возможно только 3 нитроэфи-

ра. В последующих работах Эдер и Вилье показали, что число таких эфиров значительно больше и поэтому исходную формулу корректнее удвоить  $C_{12}H_{14}O_4(OH)_{6-x}(ONO_2)_x$  или даже «учетверить»  $C_{24}H_{28}O_8(OH)_{12-x}(ONO_2)_x$ . В современных научных трудах предельно нитрованный пироксилин называют всё ещё по разному: и «тринитро-», и «гексанитроклетчаткой», а с недавнего времени даже «додеканитроклетчаткой». Для нас же очень важной характеристикой нитратов целлюлозы является содержание в них связанного азота. По этому показателю они грубо подразделяются на **коллоксилин** (10,7-12,2%N) и **пироксилин** (12,2-13,5%N).



- i** ✓ **Нитроцеллюлоза** – смесь полимерных нитроизомеров клетчатки. Молекулярная масса составляет 38-500 тысяч, относительная плотность 1,58-1,66, температура медленного разложения 40-60°C, температура воспламенения 160-190°C. Термоустойчива, растворима в ацетоне, дioxane, дихлорэтане, сложных эфирах, не растворима в воде, разлагается в присутствии кислот и щелочей. В зависимости от содержания азота растворимость, горючесть и особенно взрывчатые свойства сильно изменяются.

При соприкосновении с пламенем или докрасна нагретой металлической проволокой, можно окурком, сухой пироксилин в небольшом количестве и на открытом пространстве мгновенно сгорает, не детонируя. При быстром нагреве (>5 град/мин) пироксилин воспламеняется при 185°C, а при медленном – 165°C. Температура воспламенения плохо стабилизированного продукта почти на 20°C ниже.

Химически чистый **тринитрат целлюлозы**, содержащий 14,15% азота - аморфное белое вещество, не растворимое в этаноле и эфире. **Нитроклетчатка** с содержанием азота 12,00-13,45% представляет смеси три- и динитрата. Фракции: **пироксин** (13,45%N), **фульминкотон** (12,75-13,45%N), **пироколладий** (12,75%N) и **пироксилин №2** (12,20%N) растворимы в ацетоне и этилацетате. Нитроцеллюлоза, содержащая 12,10-11,15% азота, растворима в ацетоне, спирто-эфирной смеси, этилацетате и нитроглицерине. «**Динитрат**» (11,15%N) используется для изготовления искусственной кожи и целлулоида. «**Мононитрат**» или как его ещё называют «**хрупкая нитроклетчатка**» (6,80%N) плохо растворяется в описанных растворителях.

Нитроклетчатка всех сортов не растворима в воде, но гигроскопична, и тем больше, чем ниже степень её нитрации.

При содержании воды более 20% нитроклетчатка не взрывается даже при действии капсюля-детонатора. В таком случае используют промежуточный сухой пироксилин (особенно при изготовлении морских мин и торпед).

Сила взрыва **пироксилина №1** (13,5%N) даже выше, чем нитроглицерина, но его потенциал уступает:  $V_o = 860$  л,  $t = 2670^\circ\text{C}$ ,  $f = 9594$  кг/см<sup>2</sup>,  $P = 442$  т/м.

Взрывчатые свойства **коллоксилина** слабее, однако, именно его применяют для изготовления «громуучего студня», так как только **пироксилин №2** (12,2%N) растворяется в нитроглицерине.

Несмотря на столь внушительные взрывные характеристики **пироксилин** после специальной обработки можно заставить работать как метательное вещество, а со временем научились использовать его в качестве твёрдого ракетного топлива.

## 5.2. Приручение пироксилинового зверя

**О**казывается, в Австрии в 50-х годах XIX в. по методу Ленка из рыхлого «взрывчатого хлопка» пряли и сучили нити, а из них готовили плетеные пустотельные цилиндрические шнуры.

Вы уже догадались: так непривычно выглядели первые образцы бездымного пороха.

Дело в том, что главная трудность при разработке пироксилинового пороха для баллистического применения состояла в подавлении его бризантного и усилении метательного действия. Частично эту задачу пытались решить механическим уплотнением взрывчатой массы.

Более удачными оказались попытки уменьшить скорость сгорания пироксилинового пороха снижением степени нитрования применяемой нитроклетчатки, и добавлением к ней селитры, особенно бариевой (табл. 18).

В 1868 г. Шульце первым предложил порох такого рода, позже внедрённый на Ветеренском заводе в Бельгии. Низко нитрованную древесную клетчатку (10,5%N) пропитывали насыщенным раствором нитратов бария и калия (**порох Шульце**, сост. 311).

Аналогичный принцип антидетонации, смешиванием с баритовой селитрой, использован при выпуске некоторых охотничих порохов, например, **английского Sporting Powder** из хлопковой нитроцеллюлозы, окрашенной аурином в розовый цвет. Близкие к ним по составу и технологии французские **охотничьи пороха Poudre de chasse pyrofilea** (12,5%N) и **пироксилиновые марок «R»** (сост. 312), **«S»** (сост. 313), **«M»** (сост. 314) иногда производятся с добавлением **коллоксилина** и пластифицированы парафином или камфорой.

**Таблица 18. Малодымные и бездымные виды пороха**

№ %	311	312	313	314	315	316	317	318	319
	П. Шульца бельг.	П. пироксили- новый R фр.	П. Охотничий марка S фр.	П. Охотничий марка M фр.	П. Охотничий марка J фр.	П. Охотничий марка J' фр.	Пироксилино- вый аммонит	Тонит	Потенти
Калия нитрат	8	6	6	3					48
Калия бихромат					3				
Аммония нитрат							59		
Аммония бихромат					14	18			
Бария нитрат	25	29	29	20				47,5	
Пироксилин		64	37	71	83	82	41	52,5	52
Коллоксилин	67		28						
Парафин		1							
Камфора				5					
Агар-агар				1					

Таблица 18. Продолжение

№ %	320	321	322	323	324	325	326	327
	Баллистит Нобеля перв.	Баллистит Нобеля	Баллистит кельвинский	Кордит Абеля	Кордит англ	Кинетит	II. ксплони- новый США	Ксплонио- вый аммоний
Натрия нитрат							47,5	
Аммония нитрат							73	
Цинка оксид							0,5	
Нитробензол					40			
Тринитротолуол							3	
Пироксилин				37,5	37	60		
Коллоксилин	51,6	49,5	58				50	15
Нитрокрахмал								
Дифениламин		1			1			
Нитроглицерин	48,4	49,5	42	57,4	57			
Уголь древесный								2,5
Алюминиевая пудра								6
Сода							1	
Вазелин				5,1	5			
Минеральное масло							1,5	

Хорошим стабилизатором горения **пироксилина** оказался бихромат аммония, применяемый во французских **охотничьих порохах марки «J»** (сост. 315, 316).

Пороха такого типа можно отнести скорее к **малодымным**. Поэтому, что при их сгорании образуются твёрдые продукты:  $K_2CO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $Cr_2O_3$ . Больше остальных дымят составы с калийной селитрой, так как выделяемый карбонат калия реагирует с парами воздуха. Эти пороха не нашли применения в артиллерии из-за большого разрывного действия и используются только в малых калибрах в основном в охотничьих боеприпасах.

К сожалению, точность стрельбы с помощью **пироксилинового пороха** по началу сильно зависела от погоды, так как влажность этого пористого продукта, связанная с баллистикой, легко изменяется. Для устранения подобного недостатка придумали так называемую «полировку» пороха. Обрабатывая его зёरна спирто-эфирной смесью, превращают поверхность гранул после высыхания в плотную массу.



Кроме того, смеси высоко нитрованного пироксилина с селитрами в своё время широко применялись в горнодобывающей промышленности: **пироксилиновые аммониты** с нитратом аммония (сост. 317), **тониты** с нитратом бария (сост. 318), **потентит** с нитратом калия (сост. 319).

### 5.3. Порох, который не дымит

**Ж**аверное, в детстве Вы играли в разбойников или пиратов. А чем Вы рисовали шрамы? Настоящие артисты для этого используют **коллодий** – медицинский клей для крепления повязок, представляющий спирто-эфирный раствор нитроклетчатки. Оказывается, высохшая коллоидная плёнка этого продукта является идеальным **пироксилиновым порохом**.



Впервые об этом в 1884 г. догадался французский учёный Вьель. Он предложил такие полупрозрачные, упругие, плотные пластинки в качестве бездымного пороха, удовлетворяющего основным требованиям баллистики. Они оказались непроницаемы для газов высокого давления и складывались в замкнутом пространстве правильными параллельными концентрическими слоями, не детонируя.

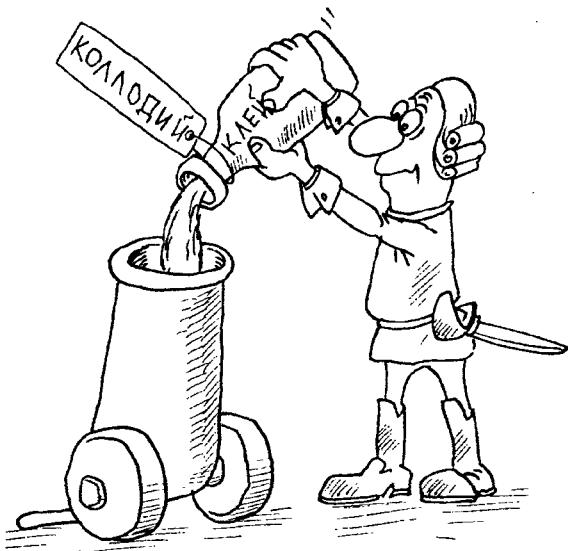
Для приготовления такого пороха не обязательно получать раствор нитроклетчатки, а достаточно с помощью минимального количества растворителя перевести её в крутое желатинообразное тесто и придать ему форму прессованием. Мало того, без ущерба для макетательных свойств часть волокон нитроклетчатки может оставаться нетронутой растворителем, лишь бы они склеились растворившимся продуктом.

**Пироксилиновый бездымный порох Вьеля** появился на вооружении французской армии в конце 80-х годов XIX в., а его технология ещё многие годы являлась предметом строжайшей государственной тайны.

Если Вы обещаете никому не рассказывать секрет, то знайте, что для приготовления этого пороха (**тип «В»**) берут измельчённую смесь (мезгу) высоко нитрованной (~13%N) клетчатки и коллоксилина (10,7-12,2%N) в такой пропорции, чтобы содержание азота в

конечном продукте было в пределах 12,0-12,75% (обычно 12,5%N). Концентрация растворимой нитроклетчатки в зависимости от природы растворителя обычно варьирует в пределах 20-50% (для спирто-эфирной смеси 1:2 – 40-50%).

Чаще всего такой продукт представляет собой смесь коллоидия, получаемого растворением пиroxилина №2 в спирто-эфире и пиroxилина №1 с более высоким содержанием азота, очень плохо растворимого в этой системе реагентов.



Желатинизацию нитроклетчатки (набухание и растворение) проводят в герметичных мешалках в течение 2-4-х часов. Затем плотную массу прессуют в виде тонких пластин (квадратов или лент) и так называемых «макарон», изменением толщины и конфигурации которых можно регулировать скорость горения пороха. Полученный продукт сушат вначале при комнатной температуре, а потом при 50°C.

Даже в готовом **пиroxилиновом порохе** остаются следы растворителя, придающего ему специфический запах. По внешнему виду пороха этого типа напоминают рог цветом от жёлтого до тёмно-зелёного, относительной плотностью 1,6. При длительном хранении в открытом состоянии они поглощают до 2% влаги. Такие пороха абсолютно нечувствительны к сильным ударам, попаданию пули и даже действию обычного капсюля.

Для их детонации необходим мощный импульс тротиловой шашки или динамиита. Воспламеняются они при 180°C, температура их горения в замкнутом пространстве достигает 2670°C.

Недостатком **пироксилинового пороха типа «В»**, приготовленного на спирто-эфирной смеси является постепенное расстройство коллоидального строения по мере улетучивания растворителя. Отсюда видно преимущество подобных порохов с применением более дорогого ацетона, растворяющего оба вида нитроклетчатки.

К 1892 г. благодаря исследованиям научно-технической лаборатории российского морского ведомства были изучены условия заводского производства нового по тем временам технического вида нитроклетчатки, названного **«пироколлодием»** с идеальным содержанием азота 12,5-12,6% для изготовления пороха. Этот продукт полностью растворялся в спирто-эфире, а получаемый на его основе порох отличался большой однородностью состава и стойкостью при хранении.

Новый порох так и называли **«пироколлодневым»** или **«типа Т»**, однако в иностранной литературе со временем он почему-то получил название **«американского»**.



Пластинчатые формы этого пороха настолько прозрачны, что если их положить на газету, то можно даже читать буквы, при условии, что Вы хорошо видите без очков.

Применяемая в технологии такого пороха нитроклетчатка должна выдерживать пробу Вьеля – быть устойчивой к нагреванию при 110°C не менее 4 часов.

Опасным производственным моментом являлась сушка измельчённой мезги, послужившая из-за распыления взрывоопасного продукта причиной многих катастроф. Во избежание пожара по методу Ивана Михайловича Чельцова влажную нитроклетчатку перед сушкой слабо прессовали в диски, измельчаемые без особых усилий, или по австрийской технологии смачивали спиртом.



В 1890 г. профессор Дмитрий Иванович Менделеев, который в тот момент подрабатывал на военный департамент, предложил заменить сушку порохового сырья обезвоживанием его алкоголем. Промытый продукт отжимали от избытка 95° этилового спирта в прессе или на центрифуге и, не высушивая, желатинировали.

**Гомогенные пороха** этого типа применяются и сегодня. Пироксилин №1 (13,2-13,5%N) желатинируют ацетоном; нитроклетчатку, содержащую 13,2% азота, обрабатывают этилацетатом или

амилацетатом; пироколлодий (12,6%N) растворяют в спирто-эфирной смеси. Для производства некоторых порохов этого типа применяют нитробензол.

Толщина пороховых коллоксилиновых пластинок в зависимости от назначения обычно варьирует 0,25 мм до 4,0 мм. Содержание остаточного растворителя может составлять 2-7% (в большинстве ГОСТов 5%), поэтому для постоянства состава такой порох хранят в герметичных условиях. Удельный вес пороховых пластинок увеличивается по мере снижения концентрации растворителя и лежит в пределах 1,55-1,64. Количество поглощаемой влаги даже при погружении в воду на несколько суток не превышает 3%.

При быстром нагревании (5 град/мин) на парафиновой бане этот порох воспламеняется в пределах 170-175°C. При ударе на стальной наковальне падающим копром он способен детонировать только при максимальной высоте поднятия. На воздухе сгорает быстро и без дыма, хотя пламя одной такой пластинки задуть даже легче, чем свечки на торте юбиляра, особенно, если он в возрасте. Воспламенение пороховых пластин происходит довольно медленно, поэтому изначально для инициации горения в орудиях и бомбах дополнитель но применяли дымный порох. Коллоксилиновый порох обладает большой прогрессивностью, то есть, его поверхность при горении увеличивается, а быстрота сгорания возрастает пропорционально повышению давления. Остаточный растворитель понижает быстроту сгорания пороха.



Первые же масштабные испытания в морском отделе Охтинского полигона позволили установить, что облегчённые в 1,4-1,8 раза заряды **коллоксилинового пороха**





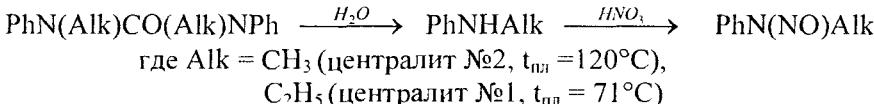
дают начальную скорость полёта снарядов на 20-25% больше, чем лучший на тот момент **шоколадный призматический дымный порох**.

По сравнению с разновидностями дымного пороха **коллоксилиновый** имеет ряд преимуществ:

- объём, выделяемого газа выше в 3-4 раза ( $V_o = 894 \text{ л/кг} + 16,6 \cdot \rho$ ),
- количество выделяемой энергии больше в 1,2-1,8 раза ( $Q = 3782 \text{ кДж/кг} - 110,5 \cdot \rho$ ),
- по силе взрыва мощнее в 2,9-3,3 раза ( $f = 9210 \text{ кг/см}^2 - 40 \cdot \rho$ ),
- температура горения в 1,1-1,3 раза ниже ( $2454^\circ\text{C} - 60,5 \cdot \rho$ ),  
где  $\rho$  – содержание растворителя в %, но не выше 5%.

В производстве современных бездымных порохов применяются инертные и активные желатинизаторы. Первые, а в их числе и остаточные растворители, снижают силу пороха. Наиболее употребительны твёрдые продукты, образующие эвтектические смеси с нитроклетчаткой: централиты (замещённые дифенилмочевины), камфора, алкилфталаты, различные производные уретана. Некоторые из них также выполняют функцию химических стабилизаторов, связывая влагу и нейтрализуя выделяющуюся азотную кислоту.

Наиболее широко с этой целью используются централиты – симметричные N,N'-диалкил-N,N'-дифенилмочевины, получаемые взаимодействием N-алкиланилинов с фосгеном. При гидролизе этих продуктов образуются N-алкиланилины, которые связывают свободную азотную кислоту, превращаясь в алкилфенилнитрозамины:



В своё время для стабилизации бездымных порохов широко использовался дифениламин, анилин и амиловый спирт (порох марок «Д», «АМ» и др.).



Плохое качество состарившегося **«дифениламинового» пороха** можно оценить по красному окрашиванию спиртового раствора цианистого калия. И, напротив, с помощью такого пороха Вы всегда сможете проверить, не попал ли случайно этот интересный продукт в Ваш бокал.

В состав бездымного пороха могут входить катализаторы горения: оксиды и соли металлов, чаще свинца и хрома. **Бихроматные пороха** более чувствительны к удару и трению.

Активные желатинизаторы сами являются взрывчатыми веществами и в составе бездымного пороха усиливают его энергетические показатели. Так, наиболее употребительны нитробензол, динитротолуол, нитрогликоль, нитродигликоль, некоторые нитропарфины и, конечно же, нитроглицерин.

В 1887 г. основатель империи динамитных заводов А. Нобель предложил **нитроглицериновый порох**, который в отличие от входящих в его состав особо взрывчатых компонентов не детонировал даже при сильном ударе и обладал прекрасными метательными характеристиками. Уже в 1890 г. под названием «**баллистит**» в виде длинных прямоугольных призм и кубов он появился в Германии и Австрии. Ещё более массово для военной компании этот порох в виде струн (**филита**) стал применяться в Италии.

Технология его проста: сухой колloidийный пироксилин – коллоксилин (~11,2%N) погружают в охлаждённый (8°C) нитроглицерин, взятый в избытке. Для ускорения желатинизации из сосуда помпой откачивают воздух. Через время продукт отжимают на прессе или центрифуге и гомогенизируют нагреванием до 80°C. Желатинизированный продукт вальцовывают в прозрачные листы толщиной 1-2 мм, из которых нарезают пороховые фрагменты с последующей сушкой.



Первоначально был налажен выпуск **баллистита без вспомогательных веществ** (сост. 320). Через некоторое время появился **стандартный баллистит** (сост. 340), в котором в коллоксилин добавляли нитроглицерин. В дальнейшем в коллоксилин добавляли различные вещества, чтобы добиться определенных свойств пороха. В 1900 г. был создан **бихроматный баллистит** (сост. 360), в котором в коллоксилин добавляли бихроматы свинца и хрома. В 1905 г. был создан **тройной баллистит** (сост. 380), в котором в коллоксилин добавляли нитробензол, динитротолуол, нитрогликоль, нитродигликоль, некоторые нитропарфины и, конечно же, нитроглицерин.

**билизированный баллистит**, который содержал по 49,5% пироксилина №2 (12%N) и нитроглицерина, а в качестве консерванта включал 1% дифениламина (сост. 321).

Впоследствии в качестве стабилизаторов широко использовался анилин, камфора (камфара) и танин (танин).

Для уменьшения температуры горения уже к концу XIX в. на Кёльнско-Ротвейльских заводах был наложен выпуск баллистита (сост. 322), с пониженным содержанием нитроглицерина (42%).

Фирма Максима из Норденфельда даже предложила высокостойкие сорта бездымного пороха, включающие 5-12% нитроглицерина, около 1% мочевины и до 2% касторового масла. Они имели цилиндрическую форму с продольным каналом.

 ✓ **Баллистит Нобеля** - продукт чаще тёмно-бурого цвета, кубической или брусковой формы, удельного веса 1,64, в тонком слое прозрачный. Он режется без усилий, почти не гигроскопичен (до 1% влажности). Температура его воспламенения при скорости нагрева 5 град/мин около 185°C. Важнейший метательный состав в артиллерии и ружейном деле.

Этот порох применяется и сегодня, а в основе его технологии доисторический метод Лундгольма-Сайерса: к суспензии пироксилина №2 в тёплой воде (30-50°C) при энергичном перемешивании сжатым воздухом медленно приливают расчётное количество нитроглицерина и сопутствующие компоненты. Прожелатинированную массу, называемую «галетой» на несколько дней оставляют «созревать» до полной гомогенизации, отжимают от воды и вальцовывают до прозрачного состояния с последующей переработкой.

Бездымные пороха с высоким содержанием нитроглицерина обладают повышенной мощностью. Температура горения баллиститов (~3380°C) значительно выше, чем пироксилиновых порохов (~2670°C), поэтому они быстрее вызывают глубокую эрозию (выгорание) орудийных стволов ( $Q = 5481\text{-}5711 \text{ кДж/кг}$ ,  $V_0 = 808 \text{ л/кг}$ ,  $f = 10000 \text{ кг/см}^2$ ).

Для снижения температуры сгорания бездымного пороха смешивают направление реакции его горения до образования угарного газа за счёт добавки горючих веществ: угля, камфоры, ароматических нитропроизводных, вазелина и др. Такие пороха получили название «кордиты».



По внешнему виду кордиты чаще напоминают что-то среднее между круглыми шнурками от кроссовок и электрическим проводом в коричневой изоляции (англ. corde – проволока). Осторожно, не перепутайте!



Этот порох был изобретен английскими химиками сэром Абелем и профессором Дьюаром (1889) и после надлежащего испытания принят в Англии, как для мелкокалиберных ружей, а затем и артиллерии (сост. 323).

Как показал анализ секретных образцов первого кордита из Англии, проведенный руководителем научно-технической лаборатории российского морского ведомства П.П. Рубцовым «новый» бездымный порох содержал 57,64% нитроглицерина (~18,3%N), 37,23% пироксилина (~12,7%N) и 5,14% вазелина. В последующие виды кордита стали включать в качестве химического стабилизатора до 1 % дифениламина (например, сост. 324, табл. 18).



✓ **Английский кордит** – разновидность пироксилинового пороха. Встречается в виде крупинок, пилей или трубочек с остаточным запахом ацетона. Из-за содержания вазелина имеет невысокий удельный вес (1,56 г/см<sup>3</sup>). Стабилизирован дифениламином. В сравнении с баллиститами имеет более низкую температуру сгорания (~2850°C), выделяет меньше тепла ( $Q = 4929\text{--}5372$  кДж/кг), обладает большей силой взрыва ( $f = 10500$  кг/см<sup>2</sup>) и фугасностью ( $V_o = 884$  л/кг). Температура его воспламенения при быстром нагреве (5 град/мин) 175°C.

При изготовлении **кордита** для перевода высоконитрованного пироксилина в коллоидальное состояние применяют ацетон (1/5 часть от веса пороха) высушенный пироксилин тщательно в течение 2-3-х часов перемешивают с раствором нитроглицерина в ацетоне,

туда же добавляют расплавленный вазелин. В своё время для этой процедуры в царской России применяли хлебомесилки системы Вернера – попробуйте приспособить кухонный комбайн «Мрія». Желатинированную массу выдавливают прессом в виде непрерывных струн. Их наматывают на катушки, «подвяливают» в естественных условиях, нарезают необходимой длины и сушат до полного удаления растворителя.

Содержание нитроглицерина в кордитных видах пороха несколько выше, чем в баллиститах.

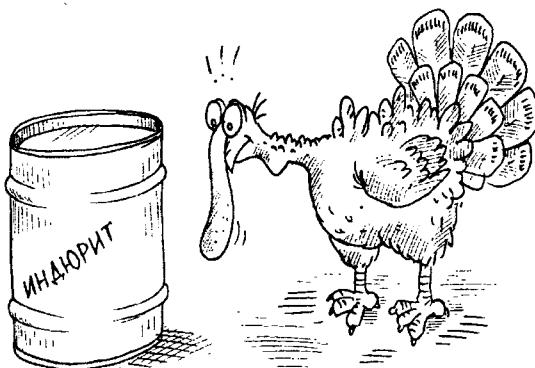
 На открытом воздухе оба вида пороха баллистит и кордит сгорают медленнее дымного, выбрасывая из горящей поверхности тонкие, шипящие лучи пламени.

Бездымные пироксилиновые пороха с небольшим содержанием нитроглицерина (20-30%) желатинируют как летучими растворителями (в основном ацетоном), так и нелетучими (централиты, этил-фталаты, уретаны и др.).

Заменой нитроглицерина **нитрогликолем** или **динитрогликолем** удалось получить пироксилиновые пороха, более устойчивые к промерзанию.

Важную группу в арсенале бездымных порохов составляют пироксилиновые смеси с нитропроизводными ароматических углеводородов: пикриновой кислотой, нитробензолом (**индюрит** и **кинетит**, сост. 325), тринитротолуолом и динитротолуолом (**пластоменты**) и др.

Наиболее древний из них **индюрит** разработан американским изобретателем Монroe и внедрён в производство в конце XIX в. в Ньюпорте. «Нерастворимый» пироксилин №1 промывают древесным спиртом и желатинируют нитробензолом, которого берут 90-180% от массы нитроклетчатки. Валь-



циют, режут на зёрна, обрабатывают их горячей водой и паром до твёрдого состояния и окончательно досушивают на воздухе.



✓ **Порох индюрит** в виде крупинок и пластинок различной формы приятно пахнет миндалем, горит блестящим пламенем; его стабильность несколько ниже, чем у других коллоксилиновых порохов, хотя он превосходит их по баллистическим качествам.

Большинство видов бездымного пороха обладают отрицательным кислородным балансом и в продуктах их разложения присутствует угарный газ!

Охотничий бездымные пороха в основном принадлежат к пиroxилиновой группе и включают окислители (нитрат бария и калия, бихромат аммония и калия). Знаменитый «Сокол», разработанный генералом Лишевым и впервые внедрённый в производство на Шлиссельбургском пороховом заводе, за последние 110 лет нашего знакомства практически не изменился.



✓ **Современный бездымный порох** способен без перехода в детонацию гореть в широком интервале внешнего давления (0,1-1000 Мпа), выделяя большой объём газов (до  $1\text{m}^3/\text{kg}$ ) с температурой 1200-3700°C. Он бывает разного цвета и формы: чаще похож на столярный клей в виде тонких лент, пластин, крупинок, трубок, нитей или цилиндров. Размер его фрагментов составляет от долей миллиметров до нескольких метров, в зависимости от назначения. Основной цвет от тёмно-зелёного до светло-жёлтого. Поверхность пороха при горении может уменьшаться (дегревсивный), увеличиваться (прогрессивный) или оставаться неизменной. Температура воспламенения различных сортов бездымного пороха лежит в широком интервале температур 175-600°C, теплота сгорания 2500-5400 кДж/кг, а «сила» взрыва может достигать до 140 т·м/кг.

## 5.4. Взрывчатый кисель

**П**ри желании из крахмала можно приготовить не только вкусный пудинг, но и грозное взрывчатое вещество **ксилоидин**.

Если Вы не будете пытаться сварить из него вишнёвый кисель, я подскажу рецепт его приготовления.



При комнатной температуре 1 г крахмала, высушенного при 100°C, медленно присыпают к 7 мл концентрированной азотной кислоты ( $d = 1,5$ ), помешивают до полного растворения и оставляют на сутки. Реакционную массу осторожно



 разводят холодной водой втрёре. Через полчаса выпавший тонкодисперсный осадок тщательно промывают водой, затем 5% раствором пищевой соды и опять водой. Фильтруют и сушат. Для длительного хранения и надёжной стабилизации его пропитывают несколькими каплями спиртового раствора анилина.



Высушенный белый порошок не растворим в воде и спирте, гигроскопичен, растворим в ацетоне, спирто-эфирной смеси и концентрированной азотной кислоте. По стойкости к нагреванию он сходен с нитроклетчаткой, температура его самовоспламенения 170–175°C.

Продукт хорошо растворяется в нитроглицерине, но может применяться и самостоятельно.

Впервые **мононитрокрахмал** и два его динитроизомера ещё в 1832 г. получил всё тот же Бракконо во Франции, обрабатывая картофельную муку и крахмал дымящей азотной кислотой.

Австриец Ухациус (1861) предложил для выделения **нитрокрахмала** из азотнокислого раствора концентрированную серную кислоту, что позволило синтезировать взрывчатый продукт с повы-

шенным содержанием азота и предложить его в производстве пороха.

Позже (1892) Отто Мюльгаузер выделил в чистом виде и описал тетранитрокрахмал (11,1%N)  $C_{12}H_{16}O_6(ONO_2)_4$ , пентанитрокрахмал (12,75%N) и даже гексанитрокрахмал (14,1%N). С повышением содержания связанного азота детонационные свойства нитроэфиров крахмала усиливаются.

 Для получения гексанитрокрахмала 1.г сухого крахмала при постоянном помешивании и охлаждении до 20-25°C по частям растворяют в 10 г концентрированной азотной кислоты ( $d > 1,5$ ). Гомогенный раствор оставляют на сутки, контролируя температуру реакционной массы, которая не должна превышать комнатную. Затем прореагированную нитросмесь осторожно вливают в течение 15 минут в 30 г серной кислоты (98%). Через полчаса выпавший белый осадок отфильтровывают, промывают содовым раствором, водой и сушат. Получают нитрокрахмал с содержанием азота ~ 13,5%.



В империалистическую такую **нитрокрахмал** подобно пиroteхнике широко применялся в виде прессованных шашек, а также для снаряжения американских гранат и снарядов.

Обычно, с этой целью использовали высокобризантную смесь, содержащую 50% нитрокрахмала (13% N), 47,5% нитрата натрия и 1% карбоната натрия. Её пропитывали минеральным маслом (1,5%). Скорость детонации такого ВВ достигает 4,2 км/с (сост. 326).

Нитрокрахмал входит в состав некоторых аммоалов (сост. 327), где его содержание не превышает 15-20%. Скорость распространения ударной волны таких составов лежит в тех же пределах (4,15 км/с), но они отличаются повышенной фугасностью.

На сегодняшний день нитрокрахмал средней степени нитрации широко применяется для производства бездымных порохов. Так, получение наиболее удачного для этой цели **тетранитрокрахмала** сводится к следующему.



*К 10 г раствора крахмала в азотной кислоте приливают для осаждения 50 г отработанной нитрующей смеси, например, от производства нитроцеллюлозы. Чаще проводят нитрование крахмала смесью концентрированной азотной и фосфорной кислот (1:4).*



Немалую угрозу для жизни соседей может представлять обычный сахар, особенно после обработки его нитрующей смесью. Так, **нитросахароза** ( $t_{пл} \sim 28^{\circ}\text{C}$ ) и **нитромальтоза** ( $t_{пл} \sim 163^{\circ}\text{C}$ ) – мощные взрывчатые вещества, чувствительные к удару, с температурой воспламенения около  $135^{\circ}\text{C}$ .

**Пентанитроглюкоза**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{ONO}_2)_5$  плавится при температуре  $10^{\circ}\text{C}$ , а детонирует около  $140^{\circ}\text{C}$ , хотя её взрывные показатели посредственные.

При обработке порошкообразной канифоли концентрированной азотной кислотой ( $d = 1,5$ ) на водяной бане образуется твёрдое легко детонирующее вещество **нитрезин**, которое ещё в 1886 г. Шульце предложил для изготовления специальных пироксилиновых охотничьих порохов.

## Глава 6. Ароматические громовержцы

### 6.1. В плену опасных заблуждений

«**Ж**ет худа без добра», – решили П. Вульф (1771) и Гаусман (1788), когда установили, что при обработке синего красителя индиго азотной кислотой образуется жёлтая краска – **никриновая кислота**.



Своему названию эта кислота обязана французскому химику Жану Батисту Дюма (1800-1884), член-корреспонденту Петербургской АН (исторических романов, к сожалению, он не писал).

Её изучением в разное время занимались известные химики Вельтер (1799), М. Шеврель (1809), Ю. Либих (1827), Ж. Дюма (1836), О. Лоран (1841), К.Ю. Фрицше (1858). С 1849 г. пикриновую кислоту уже широко используют как промышленный краситель. И только в 1885 г. благодаря исследованиям Г. Шпренгеля было запатентовано её применение в качестве мощного взрывчатого вещества.



Хорошо, что за целое столетие не нашлось шутника, поло-жившего бы детонатор в карман такой крашеной рубашки.

Для получения пикриновой кислоты не обязательно портить доро-гой индигоный краситель. Ещё в 1841 г. О. Лоран подумал также и разработал синтез прямого нитрования фенола.

Члены кружка «Юный химик» для производства пикриновой кислоты обычно используют сульфофенольный метод.



*Расплавленный фенол ( $t_{\text{пл}} 43^{\circ}\text{C}$ ) смешивают с двойным объё-мом концентрированной серной кислоты. При температуре*



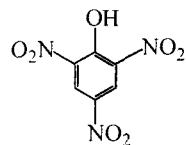
*95^{\circ}\text{C}* и работающей мешалке реакционную массу выдерживают 4 часа. Затем вдвое разбавляют водой и дробно приливают равный объём азотной кислоты (жидкость не должна



*вспыхнуть). Сформировавшуюся пикриновую кислоту отфильтровывают, тщательно промывают холодной водой, сушат. При желании кристаллизуют из горячей воды, в которой заодно можно покрасить свою рубашку.*



✓ **Пикриновая кислота (2,4,6 - тринитрофенол, мелинит, линдит, ши-мозе, шимозид, пикринит)** - лимонно-жёлтые пла-стинчатые кристаллы, горькие на вкус:  $t_{\text{пл}} 122-$   $122,5^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{разл}} \sim 200^{\circ}\text{C}$ . Плохо растворяется в холо-дной воде (1,22%, то есть, 1:166 при  $5^{\circ}\text{C}$ ), хорошо – в горячей (1:20), этаноле (4,91%), эфире (1,43%), растворимо в ацетоне, бензоле, уксусной кислоте, дихлорэтане. Легендарное ВВ, детонирует от сильного удара или кап-сюля. С некоторыми металлами образует соли, склонные к самодетона-ции. Аналитический реагент.



Кристаллы пикриновой кислоты взрываются лишь при сильном ударе на наковальне или резком нагревании выше  $300^{\circ}\text{C}$ , например,

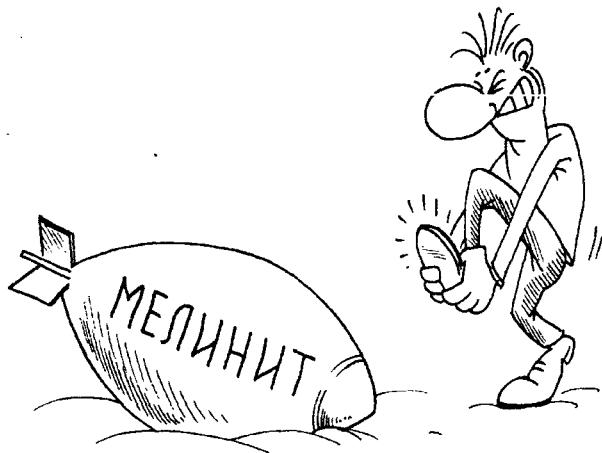
их нельзя бросать на раскалённую печку. На открытом воздухе при локальном поджигании вещество спокойно горит ярким пламенем. Чувствительность плавленой массы значительно ниже, она не детонирует в момент выстрела снаряда, в связи, с чем в своё время была важнейшим ВВ военного назначения.

Для детонации порошкообразной пикриновой кислоты достаточно импульса от капсюля с 1,5 г гремучей ртути, а для взрыва прессованного продукта понадобится усилить детонатор как минимум вдвое (3 г) и использовать его только в жесткой оболочке.

Первые попытки флегматизировать («успокоить») пикриновую кислоту для артиллерийского применения были связаны с пропитыванием её 3-5% раствором коллоция в спирто-эфире.

В 1886 г. на закрытых военных стрельбах во Франции Тюрпен впервые продемонстрировал разрывные снаряды, начинённые взрывчатым веществом **мелинитом**, как оказалось впоследствии – плавленой пикриновой кислотой («mele» – мёд).

Такие снаряды успешно применялись во многих странах мира для стрельбы из орудий с начальной скоростью полёта до 600 м/с. Для их детонации использовались промежуточные «запальные» патроны из сухого пироксилина или динамиита.



Англичане впервые применили пикриновую кислоту под названием «лиддит» в африканской войне с бурами в 1899 г. против защитников «Оранжевого свободного государства», а чуть позже (1900-1902) в Трансваале.

На вооружении японской армии пикриновая кислота была известна как «шимозе» или «шимозид», а в русской – «пикринит».

Секретная германская технология приготовления мелинита предусматривала осторожное плавление пикриновой кислоты (130–140°C) на масляной бане и разлив её в пустотелые снаряды под давлением углекислоты.

Позже, для упрощения технологии производства и снижения температуры плавления, к пикриновой кислоте стали добавлять низкоплавкие ароматические нитропроизводные: динитрофенол (DD 60/40, сост. 328; MDPC, сост. 329), динитронафталин (MDN, сост. 330), мононитронафталин (MMN, сост. 331), тринитрокрезол (крезилит №2, сост. 332), тринитротолуол (MTTC, сост. 333), ксилил (MTX, сост. 338) и др. (табл. 19).

В своё время также активно применялась жидкая взрывчатая смесь пикриновой и азотной кислот на кизельгуром наполнителе (оксонит, сост. 359), не уступающая по силе взрыва многим динамитам.



Пикриновую кислоту можно использовать для идентификации сильнодействующих растительных веществ алкалоидов, в том числе наркотических групп. Насыщенный раствор пикриновой кислоты образует характерные нерасторимые мелкокристаллические осадки оранжевого цвета (комплексы с переносом заряда) с веществами, содержащими в структуре третичный азот, в том числе присущий алкалоидам.

**Таблица 19. ВВ на основе ароматических нитропроизводных**

№ %	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337
	DD 60/40	MDPC	MDN	MMN	Крезилит №2	MTTC	П. Дезиноля ружейный	П. Дезиноля пушечный	П. Бриджера	П. зелёный
Калия нитрат							65	74,4	46	56,8
Калия пикрат							28,6	16,4		
Аммония пикрат									54	43,2
Тринитрокрезол		10			60	10				
Пикриновая кислота	60	55	80	70	40	55				
Динитрофенол	40	35								
Тринитротолуол						35				
Мононитронафталин					30					
Динитронафталин				20						
Уголь древесный							6,4	9,2		

Таблица 19. Продолжение

№ %	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348
	МТХ	П. Фонтана	Лирингел			Макарит бельг.	Три-Тринад	крем.	Состав фаяче №3	Пластиг	С-4
Калия хлорат		50									
Калия перхлорат								56			
Калия пикрат		50									
Натрия нитрат									75		
Свинца нитрат						71,9					
Динитробензол								32			
Кензил	10										
Тетрил			50						3		
Гексоген		20							77	91	
Гексанитродифениламин				35							
Пикриновая кислота	55										
Тринитротолуол	35	60	50	65	28,1	66			4		
Динитротолуол									10		
Мононитротолуол									5		
Мононитрофталини								25			
Динитрофталини							12				
Тринитрофталини						34					
Нитроцеллюлоза									1		
Алюминиевая пудра		20									
Полизобутилен									2,3		
Диоктилсебацинат									3,3		
Технол. добавки									1,4		

Давно установлено, что при контакте пикриновой кислоты со многими металлами и их солями, особенно во влажной среде, она приобретает очень взрывоопасные свойства. При этом некоторые образующиеся её соли склонны к самодetonации! Это неоднократно служило причиной спонтанных взрывов артиллерийских складов. По технологии пикриновую кислоту изолируют от металлических стенок снарядов специальными лаками. Однако столь опасное свойство сильно ограничило применение пикриновой кислоты в военных целях.

Спокойнее ведут себя калийная и аммонийная соль пикриновой кислоты.



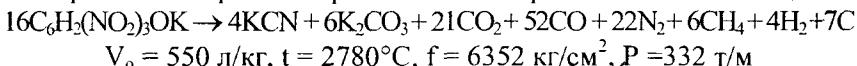
Для получения **пикрата калия  $C_6H_2(NO_2)_3OK$**  в крутой кипяток при помешивании всыпают смесь равных частей пик-



риновой кислоты и поташа (карбоната калия). Кипяток сливают с образовавшегося осадка. Светло-жёлтый порошок отфильтровывают, промывают водой, сушат.

Его используют в запрессованном виде ( $d = 0,5$ ) для сигнальных свистков и сирен, поскольку в присутствии окислителей он сгорает с характерным свистом. Осторожно, продукт очень чувствителен к механическим воздействиям и взрывается от удара.

Уравнение взрывного разложения пикрата калия имеет вид:



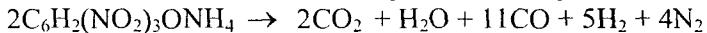
Предметы в эпицентре взрыва желательно не облизывать, даже если там остался Ваш недоеденный завтрак, так как при детонации пикрата образуется цианистый калий.

**Пикрат аммония** относится к категории безопасных, но в то же время взрывчатых веществ. Такую синхронительную характеристику он получил благодаря ряду полезных свойств. В отличие от пикриновой кислоты он не реагирует с металлами с образованием взрывоопасных солей, не чувствителен к механическому воздействию и имеет более высокую температуру воспламенения. Кроме того, объём выделяемых газов при его разложении значительно выше, а скорость детонации ниже, что позволило в своё время активно использовать его в пороховых композициях.



✓ **Пикрат аммония**  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{ONH}_4$  (пиконитрат аммония, карбазотом, Explosive D) – жёлто-оранжевые призмы из воды или светло-жёлтые ромбы из этанола; технический продукт может иметь зеленоватую окраску;  $d = 1,719$ . Получают аналогично пикрату калия, растворяя пикриновую кислоту в горячем водном растворе аммиака или хлористого аммония. Не детонирует от удара, медленно сгорает коптящим пламенем при поджигании. При быстром нагревании выше  $423^\circ\text{C}$  взрывается. В сочетании с окислителями образует эффективные взрывчатые смеси. Применяют для приготовления пикратных порохов и пиротехнических имитационных («свистящих») составов.

Детонация пикрата аммония протекает по уравнению:



Оно близко описывает процесс, однако на практике реакция сопровождается выделением углеродистого остатка в виде сажи и объём взрывных газов не дотягивает до теоретического уровня 998 л/кг.

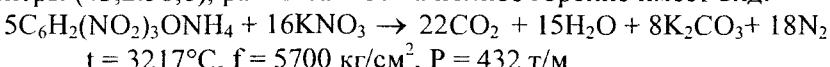
Пикраты тяжёлых металлов более склонны к детонации и многие из них легко детонируют при механическом воздействии.



✓ **Пикрат свинца**  $Pb[OC_6H_2(NO_2)_3]_2 \cdot H_2O$  – жёлтые игольчатые кристаллы ( $d = 2,831$ ). Температура плавления безводного продукта  $130^{\circ}C$ . Плохо растворим в воде (0,88% при  $15^{\circ}C$ ). Взрывается при нагревании выше точки плавления, ударе и даже небольшом трении.

Взрывное разложение всех ароматических нитропроизводных протекает с кислородным дефицитом, поэтому введение в состав таких ВВ сильных окислителей повышает их показатели. Пикриновая кислота не является исключением.

Уравнение детонации смеси пикрата аммония и калийной селитры (43,2:56,8), рассчитанное на полное горение имеет вид:



При взаимодействии горячих растворов пикрата аммония и цианистого калия образуется красящее вещество пурпурно-красного цвета – **«изопурпурат калия»**, детонирующее при ударе.

В составе некоторых ВВ применяется **пикрат гуанидина**.

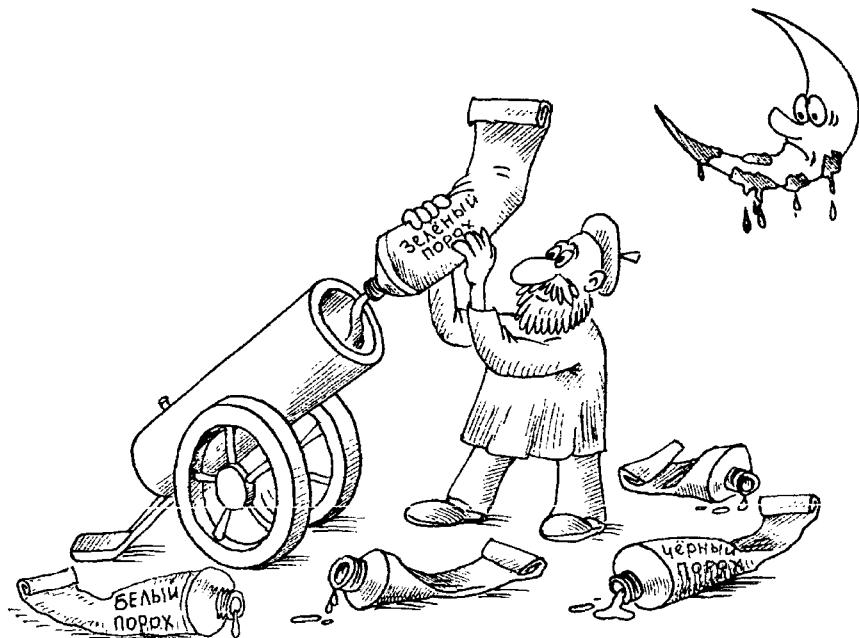
История применения пикриновых солей в баллистике началась ещё с конца 60-х годов XIX в., когда во Франции был предложен **пикриновый порох Дезиньоля**. Его приготавляли в Буше из смеси пикрата калия, угля и селитры, причём, отдельно в ружейном (сост. 334) и пушечном варианте (сост. 335).

Вскоре этот взрывчатый продукт уступил место более мощному **пороху Брюжера** (сост. 336), состоящему из пикрата аммония и калийной селитры (54:46), приблизительно отвечая соотношению  $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4 : 2KNO_3$ .

Модернизацией этого состава в сторону увеличения содержания селитры был разработан так называемый **«зелёный порох»**. Простота его приготовления и хорошие результаты первых стрельб побудили французское правительство с 1881 г. начать перевооружение своих войск.

Такое интересное название он получил из-за окраски технического пикрата аммония. В зависимости от назначения, соотношение его компонентов могло изменяться (сост. 337). Он отличался высокой механической устойчивостью и отличными метательными свойствами.

По внешнему виду он представлял зёрна зелёного цвета приблизительно вдвое крупнее, чем у дымного пороха, очень плотные и прочные, удельным весом 1,85. Этот порох относится к категории малодымных, а продукты его горения практически не токсичны.



К 1884 г. французская артиллерия приступила к переоснащению новым метательным составом полевых пушек, но опоздала: Вьель в центральной парижской пороховой лаборатории предложил более прогрессивный пироксилиновый порох.

Вместе с тем, взрывчатые вещества на основе пикратов длительное время широко применялись для разрывного действия.

Так, порох Фонтена (сост. 339), состоящий из пикрата калия и бертолетовой соли (1:1), использовался для снаряжения авиабомб.

**Пикриново-аммиачный порох П. М. Чельцова «громобой»** (сост. 218, табл. 13) [ $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4 : 8NH_4NO_3$ ] нашёл применение в России для начинки подводных мин и разрывных снарядов.

Таким образом, пикриновая кислота и многие её соли обладают выдающимися взрывными качествами, однако в силу высокой ме-

ханической чувствительности и способности реагировать с металлами при хранении с образованием легко детонирующих веществ, в настоящее время с этой целью используются ограничено.



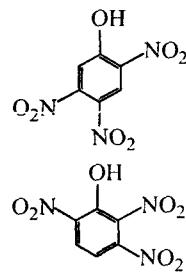
Зато пикраты нашли достойное применение в современной технологии смесевых видов твёрдого ракетного топлива, например, композиция пикрата аммония с нитратом натрия (1:1, сост. 1682, табл. 83), пластифицированная минеральным маслом и сцепментированная фенолформальдегидной смолой (NDRC-480).

Кроме того, пикраты широко применяются в мирной пиротехнике для имитации звуковых сигналов, в частности, звука падающей авиабомбы.

Остальные изомерные тринитрофенолы – высокобризантные ВВ, но из-за низкой химической доступности представляют меньший интерес.



✓  **$\beta$ -Тринитрофенол (2,4,5-тринитрофеол)** – жёлтые иглы,  $t_{\text{пл}}$  96°C, хорошо растворим в этаноле, эфире, горячем бензоле; трудно растворим в воде. Дetonирует от удара или капсюля.



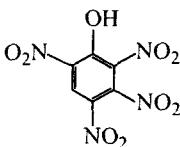
✓  **$\gamma$ -Тринитрофенол (2,3,6-тринитрофеол)** – жёлтые иглы,  $t_{\text{пл}}$  117–118°C, растворим в бензоле, ацетоне, этаноле, дихлорэтане, эфире; трудно растворим в воде. Взрывается при резком нагревании выше 270°C или от детонатора.



При осуществлении реакции нитрования фенола в более жёстких условиях удалось осуществить синтез его тетранитропроизводных, в числе которых преобладает 2,3,4,6-изомер. Это опасное вещество по силе бризантного действия значительно превосходит тротил и пикриновую кислоту.



✓ **2,3,4,6-Тетранитрофенол** – жёлтые иглы из хлороформа; хорошо растворим в воде, трудно в бензине и лигроине;  $t_{\text{разл}}$  140°C, при дальнейшем нагревании взрывается. Практического применения для изготовления ВВ не находит ввиду высокой механической чувствительности и опасности производства.

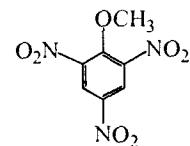


Использование в реакции нитрования вместо фенола его метилированного аналога анизола, позволило создать мощные ВВ, не склонные к солеобразованию с выделением самодetonирующих веществ в отличие от пикриновой кислоты.

Наиболее перспективным продуктом в этом ряду оказался **метилпикрат**. По сравнению с пикриновой кислотой он менее чувствителен к удару. Скорость его детонации равна 7,5 км/с. По силе взрыва метилпикрат превосходит тротил. Он безопасен в хранении и не образует с металлами взрывоопасных солей.



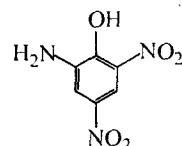
✓ **2,4,6-Тринитроанизол (метилпикрат)** -- бесцветные или бледно-жёлтые многогранные пластинки из этанола:  $d = 1,408$ ;  $t_{\text{пл}} 68,4^{\circ}\text{C}$ ; растворим в эфире и этаноле; не растворим в воде. Получают нитрованием динитроанизола, который образуется при обработке 2,3-динитрохлорбензола метанолом в щелочной среде. Мощное ВВ. Употребляется в качестве инициирующего ВВ, а также для изготовления бризантных зарядов.



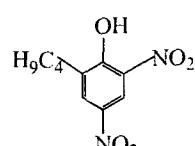
**Пикраминовая кислота** попала в список грозных ВВ благодаря Тюрпену. Она была случайно получена Вёлером (1828) действием железного купороса на пикриновую кислоту в присутствии избытка извести. Берцелиус даже предложил для неё замысловатое название «гематин азотной кислоты». Жирар разработал (1853) способ её синтеза восстановлением пикриновой кислоты сероводородом в аммиачной среде.



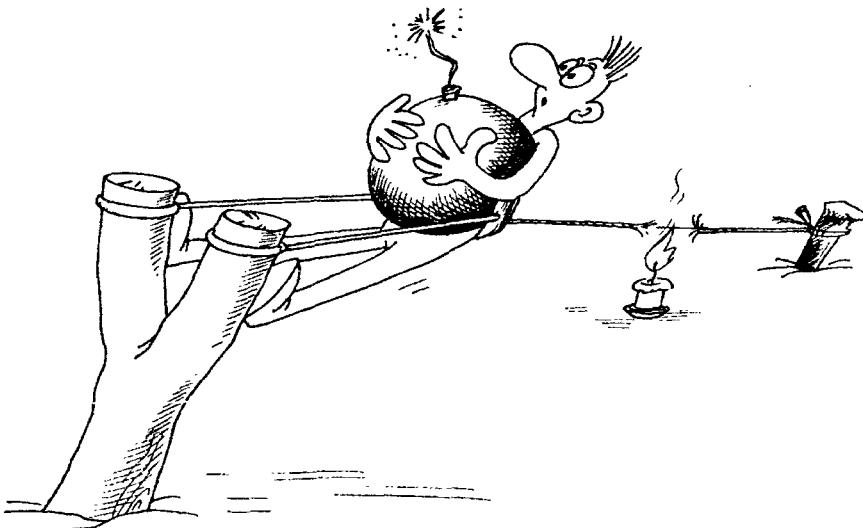
✓ **Пикраминовая кислота (4,6-динитро-2-аминофенол)** -- представляет собой красно-коричневые многогранники из хлороформа с  $t_{\text{пл}} 169^{\circ}\text{C}$  ( $145^{\circ}\text{C}$ ),  $t_{\text{всп}} 205^{\circ}\text{C}$ . Нплохо растворима в воде (0,14%); растворима в спирте, бензоле, уксусной кислоте и хлороформе. При нагревании и механическом воздействии взрывается. В промышленности получают восстановлением пикриновой кислоты гидросульфидом натрия, с последующим разложением пикрамината азотной кислотой. Применяется в синтезе азакрасителей. Обладает мощным бризантным действием. Ограниченно используется для производства ВВ.



✓ **2,4-Динитро-6-бутилфенол (DNBP)** -- жёлтый кристаллический порошок, не растворимый в воде, растворимый в обычных органических растворителях. Применялся американцами во Вьетнаме в качестве гербицида сжигающего действия. Взрывается от капсюля-детонатора.



Из 6 изомерных незамещённых динитрофенолов практическое применение в производстве взрывчатых веществ нашёл только наиболее доступный **2,4-динитрофенол**. Самостоятельно он не используется ввиду невысоких детонационных характеристик. Однако этот продукт входит в состав некоторых боевых ВВ: «**DD60/40**» (сост. 328), «**MDPC**» (сост. 329), пик применения которых пришёлся ещё на первую мировую войну.



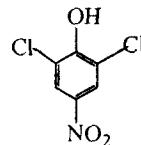
- i ✓ **2,4-динитрофенол (DNP)**, жёлтые кристаллы которого плавятся при 114–115°C. Продукт плохо растворяется в воде (0,56%), хорошо в спирте, ацетоне, эфире, бензоле и галогеноводородах. Взрывается от действия детонатора и при резком нагревании. Взрывные характеристики посредственные. Его серебряная и свинцовая соль детонируют от удара. Гербицид сжигающего действия.
- ✓ Остальные незамещённые динитрофенолы – жёлтые кристаллические вещества, растворимые в этаноле, эфире, хлороформе и бензоле; трудно растворимые в воде;  $d = 1,672\text{--}1,702$ ;  $t_{\text{пл}}$  2,3-динитрофенола 144°C, 2,5-динитрофенола 108°C, 2,6-динитрофенола 63°C и 3,5-динитрофенола 134°C. Детонируют от капсюля и резкого нагревания. Самостоятельно в качестве ВВ не применяются.

Способностью детонировать также обладают некоторые мононитропроизводные фенола. Их можно взорвать с помощью сильно-

го детонатора или резкого нагревания, однако бризантное действие таких веществ оставляет желать лучшего.



- ✓ **2,6-Дихлор-4-нитрофенол** – жёлтые пластинки из этанола;  $d = 1,822$ ;  $t_{\text{пл}} 125^\circ\text{C}$ ; при резком нагревании или действии капсюля взрывается; растворим в этаноле, эфире, хлороформе и бензоле; не растворим в воде. Взрывные характеристики посредственные. Военного и промышленного применения не находит.

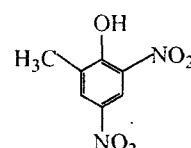
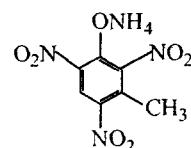
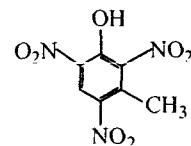


Взрывчатые свойства нитропроизводных крезола мало отличаются от соответствующих фенолятов и пикратов. Наиболее грозный из них **крезилит** неплохо зарекомендовал себя ещё в первую мировую войну. Он входит в состав некоторых ВВ военного назначения: **МТС** (сост. 333), **MDPC** (сост. 329) и **крезилит №2** (сост. 332).

Высокую чувствительность этого вещества к удару удалось значительно уменьшить, переводя его в аммиачную соль. Этот взрывчатый продукт под названием «экразид» впервые применила Австро-Венгрия. Сила взрыва этого вещества даже превосходит динамит №1.



- ✓ **2,4,6-Тринитро- $\mu$ -крезол (крезилит, крезилат)** – представляет собой жёлтые игольчатые кристаллы, плавящиеся при  $150^\circ\text{C}$ . Легко растворим в этаноле и эфире. Растворимость в воде 0,22% при комнатной температуре. Детонирует при ударе.
- ✓ **Крезилат аммония (экразид)** представляет собой аммиачную соль 2,4,6-тринитро- $\mu$ -крезола. Он более безопасен в обращении. Его синтез аналогичен получению пикратов. Патроны и шашки с этим веществом, приготовленные сильным прессованием, не детонируют от удара и даже ружейной пули, а взрываются только от капсюля-детонатора.
- ✓ **4,6-Динитро- $\sigma$ -крезол (DNC, DNOC, DOK, 2-метил-4,6-динитрофенол)** – жёлтый кристаллический продукт;  $t_{\text{пл}} 85^\circ\text{C}$ ; практически не растворим в воде (0,03%); растворим в ацетоне, спирте, эфире. Детонирует от капсюля. Самостоятельного применения в качестве ВВ не находит. Применялся во Вьетнаме в качестве фитояда.



Известны взрывчатые нитропроизводные на основе полифенолов. Получаются они аналогично пикриновой кислоте и не уступают ей по действию. Некоторые соли этих веществ очень чувствительны

к механическому воздействию и относятся к категории инициирующих ВВ.

Наиболее важным в этом ряду является знаменитый **тениерес – свинцовая соль стифниновой кислоты**.

Главный компонент для синтеза тениереса – резорцин. Этот двухатомный фенол широко применяется в медицине. Его сульфируют, нитруют и переводят сначала в натриевую соль стифниновой кислоты, а затем в свинцовую.



*К 10 г концентрированной серной кислоты при перемешивании дробно присыпают 1 г резорцина, постепенно поднимая температуру до 70-80°C. Реакционную массу доводят до гомогенного состояния и выдерживают при температуре 80°C в течение часа. Полученный раствор сульфорезорцина охлаждают до ~40°C.*



*К тёплому раствору сульфорезорцина медленно прикалывают 2 мл 80% азотной кислоты так, чтобы температура смеси не превышала 50°C. Дают выдержку 10 минут при помешивании и прикалывают ещё 2 мл 80% азотной кислоты так, чтобы температура реакционной массы находилась в пределах 60-70°C. В этом режиме выдерживают раствор около часа. Происходит выделение жёлтых кристаллов **2,4,6-тринитрорезорцина**, которые вспучивают реакционную среду. Массу охлаждают до комнатной температуры и выливают реакционную смесь в холодную воду (1:5). Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают водой.*



*Полученный тринитрорезорцин заливают 50 мл горячей воды и тщательно перемешивают. В образовавшуюся суспензию вливают раствор бикарбоната натрия, в таком количестве, чтобы после растворения осадка установилась слабо щелочная реакция среды. Во избежание образования в последующей стадии основных солей полученный раствор **стифната натрия** подкисляют несколькими каплями уксусной кислоты.*



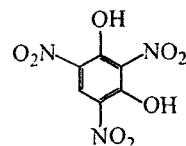
*10-15% раствор нитрата свинца приливают при помешивании к раствору стифната натрия, нагретому до 70-75°C. После остывания смеси выпавший жёлтый осадок **тениереса** отфильтровывают, промывают водой и сушат.*



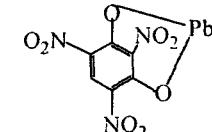
Чуть не забыл. Имейте в виду, что в сухом виде это вещество легко электризуется, а чувствительность его такова, что тенерес за-просто детонирует даже от искорки статического электричества! Поэтому в его производстве на последней стадии применяют только токопроводящую посуду (чаще металлическую), заземляют оборудование и даже персонал.



✓ **2,4,6-Тринитрорезорцин (стифниловая кислота)** – жёлтые гексагональные призмы из ацетона;  $d = 1,829$ ;  $t_{\text{пл}} 178\text{--}180^\circ\text{C}$  ( $184^\circ\text{C}$ ); трудно растворим в воде (0,6%) и эфире; растворим в этаноле. Хорошо растворим в ацетоне. Детонирует при ударе. По детонационным характеристикам превосходит никриновую кислоту. Образует очень чувствительные взрывоопасные соли с тяжёлыми металлами.



✓ **Стифнат свинца (тенерес, THPC, 2,4,6-тринитрорезорцинат свинца)** – золотисто-жёлтые или красные кристаллы, темнеющие на солнечном свете.  $d = 3,8$  (3,09);  $t_{\text{всп}} 240\text{--}250^\circ\text{C}$ . Не растворим в воде (0,09%)<sup>20</sup> и органических растворителях. Растворим в концентрированном растворе ацетата аммония. Не гигроскопичен. Не реагирует с металлами, химически устойчив. Разлагается под действием света и минеральных кислот. Выше 100°C теряет кристаллизационную воду без разложения. Инициирующее ВВ.

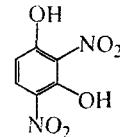


Стифнат свинца почти в два раза менее восприимчив к удару, чем аналогичный азид, хотя он более чувствителен к лучу огня. По чувствительности к трению он занимает промежуточное положение между азидом свинца и гремучей ртутью.

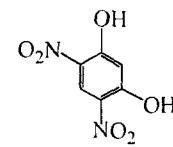
Скорость его детонации 5,2 км/с, а бризантность – 30 г дроблёного песка при стандартных условиях взрыва. В малом количестве без оболочки стифнат свинца даже можно поджечь. Он очень энергично сгорает со скоростью 25-30 см/с, однако изготавливать из него бикфордов шнур пока никто не решился.

Стифнат свинца применяется в качестве первичного ВВ для капсюлей-детонаторов и капсюлей воспламенителей. Он используется как в чистом виде (например, для снаряжения пиропатронов некоторых типов или вместо гремучей ртути), так и в смеси с азидом свинца (сост. 797, табл. 40) для улучшения его воспламенительных качеств.

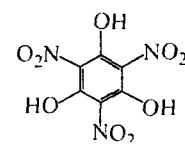
- ✓ **2,4-Динитрорезорцин** - жёлтые листообразные кристаллы;  $t_{\text{пл}} 147\text{-}148^{\circ}\text{C}$ ; хорошо растворим в этаноле, эфире, горячем хлороформе; трудно растворим в воде (0,63%<sup>60</sup> и 2,02%<sup>80</sup>). При действии  $\text{HNO}_3$  (даже разбавленной) превращается в стифиновую кислоту. Взрывается при ударе и резком нагревании. Образует взрывоопасную свинцовую соль. Используется в производстве бризантных веществ. Инициирующее ВВ для капсюлей-детонаторов и капсюлей-воспламенителей..



- ✓ **4,6-Динитрорезорцин** – светло-жёлтые кристаллы;  $t_{\text{пл}} 213,7^{\circ}\text{C}$ ;  $d = 1,78$ . Практически не растворим в воде (0,008%<sup>25</sup> и 0,1%<sup>96</sup>), легко растворяется в большинстве обычных органических растворителей. Детонирует от удара, при быстром нагревании на открытом воздухе воспламеняется (чаще со взрывом). Образует легко детонирующую при механическом воздействии свинцовую соль. Получают в виде сопутствующего продукта при синтезе 2,4-динитроизомера. Как первичное ВВ применяют свинцовую соль без разделения изомеров.



- ✓ **Тринитрофлороглюцин** получается действием нитрующей смеси на трёхатомный фенол флороглюцин (1,3,5-триоксибензол). Представляет собой жёлтые кристаллы, взрывающиеся при температуре 158°C. Образует особо-взрывчатые соли с тяжёлыми металлами. Ограниченно применяется в качестве инициирующего ВВ.



Описанные нитрофенолы дают фиолетовое окрашивание с солями железа, проявляют кислые свойства, образуют взрывоопасные соли с контактирующими металлами при хранении, особенно при повышенной влажности.

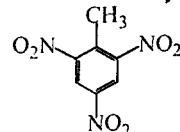
И, что особенно важно, эти ВВ обладают противомикробным, противогрибковым, а также дубящим действием, поэтому в полевых условиях их можно использовать для обработки мелких ссадин и дезинфекции обуви. При отравлении этими веществами полезно употреблять молоко.

## 6.2. Сомнительная репутация

**D**ля его репутации было бы лучше, если бы его не изобрели. Но всё произошло с точностью до наоборот. В 1863 г. И. Вильбрандт первым получил **2,4,6-тринитротолуол**. Без сомнения, его техническое название «тротил» стало символом и эквивалентом

взрывчатых веществ. Все 6 его изомеров оказались высокобризантными соединениями.

✓ **2,4,6-тринитротолуол** (тротил, тол, толил, ТНТ, тринит, нитротол), так называемый «α» или «симметричный» изомер, представляет собой ромбические из этанола или моноклинные кристаллы;  $t_{\text{пл}} 80,8^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{воспл}} 240^{\circ}\text{C}$ ;  $d = 1,663$ ; практически не растворим в воде ( $0,02\%$ <sup>15</sup> и  $0,15\%$ <sup>100</sup>); растворим в этаноле ( $1,99\%$ <sup>32</sup> и  $18,6\%$ <sup>74</sup>), эфире ( $3,33\%$ <sup>20</sup>), ацетоне и бензоле. Мощное ВВ, химически стойкое и безопасное в обращении. Взрывается от детонатора.



✓ Присутствующие в техническом тротиле миорные изомеры представляют собой:

✓ **2,3,4-тринитротолуол** ( $\beta$ -изомер) – триклиновые кристаллы из этанола или призмы из ацетона;  $t_{\text{пл}} 112^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{воспл}} 300^{\circ}\text{C}$ ;

✓ **2,4,5-тринитротолуол** ( $\gamma$ -изомер) – жёлтые ромбические пластики из ацетона;  $t_{\text{пл}} 104^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{воспл}} 290^{\circ}\text{C}$ .

✓ **Оба изомера** имеют относительную плотность 1,620, не растворимы в воде, трудно растворимы в этаноле, хорошо растворимы в эфире и по взрывным параметрам мало отличаются от 2,4,6-тринитротолуола.

✓ **Остальные 3 изомера тринитротолуола**, несмотря на высокие детонационные качества, в производстве ВВ не применяются в связи с их трудоёмким синтезом и выделением.

### Тротил выпускается

в кристаллическом, чешуйчатом и гранулированном виде. В своё время в зависимости от степени чистоты его различали по сортам: «Д» ( $t_{\text{пл}} > 80,6^{\circ}\text{C}$ ) для усиленных капсюлей-детонаторов, «О» ( $t_{\text{пл}} > 79^{\circ}\text{C}$ ) для заливки снарядов, «М» ( $t_{\text{пл}} > 78^{\circ}\text{C}$ ) для горных работ.

Для получения тротила понадо-



бится толуол, концентрированная серная и азотная кислота.



К 84 г концентрированной серной кислоты ( $d = 1,84$ ) прибавляют 26 г концентрированной азотной кислоты ( $d > 1,5$ ).



Затем 10 г приготовленной нитрующей смеси охлаждают до 0°C и дробно приливают к 10 г охлаждённого толуола (0-5°C) на ледяной бане. Через 5 минут образовавшийся рас-



твор при перемешивании нагревают до 50°C, добавляют ещё 50 г нитрующей смеси и доводят температуру до 55°C.



Через 15 минут кислотный раствор с выделившейся жёлто-коричневой маслянистой жидкостью помещают на ледянную баню и охлаждают до 45°C, при этом маслянистый продукт (**мононитротолуол**) опускается на дно колбы.

Кислотный раствор сливают, к маслянистому остатку приливают ещё 50 г оставшейся нитрующей смеси. Температуру поднимают до 83°C и выдерживают 30 минут. Раствор охлаждают до 60°C и выдерживают ещё полчаса. Кислоту сливают, оставляя тёмную маслянистую фракцию **динитротолуола** с примесью тротила.

Осторожно приливают 30 г концентрированной серной кислоты. Медленно нагревают массу до 80°C. Вносят 17 г концентрированной азотной и 13 г серной кислоты (лучше олеум). Повышают температуру до 104°C и выдерживают в течение 3-х часов. Затем температуру смеси снижают до 100°C и выдерживают ещё 30 минут. Масло отделяют от кислоты и тщательно промывают, перемешивая в кипящей воде. Охлаждение содержимого колбы при работающей мешалке, а также добавление холодной воды, способствует формированию **гранул тротила**.

Из-за примесей, в основном асимметричных тринитротолуолов ( $\beta$ - и  $\gamma$ -), температура плавления технического тротила снижается до 75-77°C. Кроме того, примеси образуют с основным веществом низкоплавкие (эвтектические) смеси – так называемое **«тротиловое масло»**.

Чистый тротил в физическом и химическом плане очень стойкое вещество, безопасное в обращении. В присутствии щелочей он окрашивается в красный цвет, а при нагревании с ними подвергается глубокой деструкции с выделением аммиака.

Его соли со щелочами (**тротилаты**) обладают высокой механической чувствительностью.



||| Осторожно! При длительном воздействии солнечного света тротил темнеет и становится более восприимчивым к удару. Такой продукт окрашивает воду в красный цвет. Зато в воде без ущерба качеству он хранится десятки лет. Образцы, пролежавшие в воде с первой мировой войны, не изменили взрывчатых свойств.

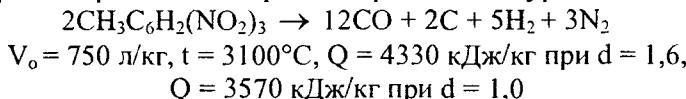


Гравиметрическая плотность тротила 0,5–0,85, переплавленного продукта – 1,55, монокристалла – 1,66. Его гигроскопичность менее 0,05%. Тротил малочувствителен к трению и механическим ударам, в том числе прострелу пулей. Для его подрыва предельный инициирующий заряд гремучей ртути составляет 0,26–

0,38 г, а азода свинца – 0,1 г. Восприимчивость плавленого и чешуйчатого тротила ниже, чем у порошкообразных прессованных образцов. Критический диаметр гранулированного тротила 8–10 мм. С повышением плотности его детонационная чувствительность снижается, а взрывные характеристики улучшаются.

При относительной плотности тротила 1,55 (плавленый продукт) скорость детонации достигает до 6,7 км/с, а при 1,663 (монокристалл) – до 7,0 км/с. У чешуйчатых и гранулированных сортов этот показатель ниже (4,0–6,0 км/с). Энергия взрыва тринитротолуола 4220 кДж/кг вполне соответствует аммонитам (например, бЖВ). Давление его детонации проявляется на уровне нитроглицерина

20,5-21,0 ГПа. Несмотря на высокие бризантные характеристики (19 мм в teste обжатия) фугасное действие тротила (работоспособность) в целом оставляет желать лучшего (285 мл в свинцовой бомбе). Взрывное разложение тротила протекает по уравнению:



Температура вспышки тротила при быстром нагреве  $290\text{-}310^\circ\text{C}$ . Температуру  $215^\circ\text{C}$  он выдерживает около 5 часов, а  $225^\circ\text{C}$  – 2,5 часа, при этом горит жёлтым коптящим пламенем не взрывааясь.

Тротил находит применение для изготовления детонирующих шнурков, снаряжения снарядов, промежуточных детонаторов и капсюлей. Используют его как самостоятельно в виде прессованных или литых шашек, так и в смеси с другими ВВ. Отечественная буровая тротиловая шашка длиной 7 см и массой 75 г имеет диаметр 3 см, что соответствует размеру стандартного бура для горных пород.

Широко применяется тротил в гранулированном виде: **гранитол**, **гранулотол**, **гранатол**, **пелетол**, **нитропел**. В том числе в смеси с алюминиевой пудрой (**гранатол А**, **алиумотол** и др.), которая повышает энтальпию их взрыва на 20-30% (до  $\sim 5300 \text{ кДж/кг}$ ). Эти водоустойчивые ВВ, как и супензионно-смесевые типа «*slurry*» и **акватолов** используются для подводных взрывов.

Низкая температура плавления тротила позволяет использовать его для изготовления многочисленных бризантных композиций.

Для снаряжения торпед и капсюлей-детонаторов в своё время активно применялся легкоплавкий ( $65^\circ\text{C}$ ) сплав тротила с тетрилом (1:1, сост. 341).

Ещё во время первой мировой войны немецкие авиабомбы начинялись плавленой смесью тротила с гексанитродифениламином либо его аммонийной солью – **ауранцией** (65:35, сост. 342).

Известны многочисленные взрывчатые сплавы тротила с пикриновой кислотой, крезилитом и ксилилом (**МТТС**, **МТХ** и др., сост. 333, 338).

Составы с ТЭНом (**пентолит**) и гексогеном (**«состав В»**, **«смеси ТГ»**, **айригел**) находят применение в качестве промышленных ВВ для дробления негабаритных кусков породы, сейсмической разведки и снаряжения кумулятивных зарядов.

В современном исполнении айригел представляет гранулированное ВВ, содержащее тротил, гексоген и алюминий (3:1:1, сост. 340).

**Крупногранулированные тротиловые ВВ гранулотол и алюмотол** применяются для обводнённых скважин, где могут неограниченно долго храниться без потери взрывчатых свойств. Перед «кусковым» и чешуйчатым тротилом они имеют множество преимуществ: сыпучи в сухом и смоченном состоянии, не слеживаются, хорошо хранятся и, главное, удобны для механизированной закладки.



- ✓ Гранулотол - ВВ светло-жёлтого цвета; плотность гранул 1,48-1,54; диаметр сферических гранул 2-4 мм; плотность закладки около 1,0; температура плавления 76-78°C; температура вспышки 310°C; теплота взрыва 3650 кДж/кг. Мощное бризантное ВВ для открытых работ.

Для его приготовления предварительно расплавленный чешуйчатый тротил выливают в горячую воду и путём перемешивания разбивают на капли. Затем переливают грубую суспензию в холодную воду. Продукт быстро кристаллизуется, превращаясь в гранулы.

Установлено, что бризантное и особенно фугасное действие значительно повышается у **водосодержащего гранулотола**. Так, объём взрывных газов увеличивается с 750 л/кг до 1045 л/кг (!), работа взрыва с 3000 кДж/кг до 3600 кДж/кг, бризантность в стальном кольце с 24-26 мм до 32-34 мм, критический диаметр в стальной оболочке уменьшается с 10-15мм до 5-10 мм.

**Алюмотол** изготавливают, добавляя в расплавленный тротил алюминиевую пудру. Он выпускается в виде сферических гранул серого цвета диаметром 2-4 мм и плотностью 1,52-1,68. Температура его вспышки составляет 310-320°C. Введение в состав алюминия повышает теплоту взрыва до 4740 кДж/кг (особенно для водосодержащего алюмотола 4930 кДж/кг) и его «работоспособность» (4270-5080 кДж/кг). При этом объём выделяющихся газов даже несколько уменьшается (675-815 л/кг). Скорость детонации сухого алюмотола ниже, чем у гранулотола и зависит от содержания алюминия.

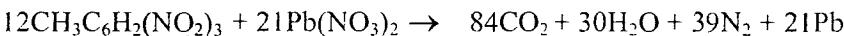
При плотной укладке гранул в шпур может входить до 30% воды. Предполагается, что алюминий в момент взрыва большую часть этой воды восстанавливает до водорода, а половину образующегося

угарного газа до свободного углерода. По крайней мере, коптит алюмотол при взрыве сильнее тротила. Скорость детонации водонаполненного алюмотола возрастает с 4,0 км/с до 5,5-6,0 км/с.

Известно, что при взрыве этих ВВ образуется большой объём окиси углерода, водорода и метана, способствующих вторичному воспламенению (кислородный баланс тротила – 74%). Поскольку при их детонации в водонаполненном состоянии содержание горючих газов уменьшается, такие ВВ применяют на открытых работах в обводнённых скважинах при подрыве крепких пород.

Мощность тринитротолуола значительно возрастает в смесях с окислителями, в качестве которых чаще всего применяются нитраты.

В своё время очень известным ВВ был бельгийский **макарит** (сост. 343), разработанный в 1899 г. для военного применения. Он представляет собой смесь тротила с нитратом свинца (28,1:71,9) и рассчитан на полное горение:



Близким составом и аналогичными взрывчатыми свойствами обладает итальянский **пломбит** (**плюмбит**), который в настоящее время также практически не применяется.

Взрывчатые композиции, содержащие тротил с аммиачной селитрой подробно описаны выше, в их числе: **аматолы**, **аммониты**, **аммоналы**, **граммоналы**, **пермоналы**, **скалиниты**, **баэлиниты**, **перники**, **донариты**, **балканиты**, **синтезиты** и др. Такие ВВ обладают повышенной бризантностью и используются, прежде всего, для взрыва крепких пород.

Японские **карлиты** в качестве окислителя тротила содержат смесь аммиачной селитры с перхлоратом калия (сост. 240, табл. 14).

К счастью, тринитротолуол нашёл применение не только в качестве грозного ВВ, но и высоко эффективного твёрдого смесевого горючего для некоторых систем ракет, к примеру, американских **«Rocket»** (сост. 1683, табл. 83).

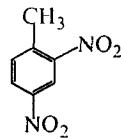
**Тетранитротолуолы** представлены 2,3,4,5- и 2,3,4,6-изомерами, которые получают действием азотистой кислоты на тринитротолуидины, суспензированные в азотной кислоте, либо обработкой

их персульфатом калия. Несмотря на выдающиеся взрывные характеристики тетранитротолуолы не нашли практического применения ввиду низкой химической устойчивости при хранении. Даже в лабораторных условиях их длительное нагревание с водой в течение суток приводит к разложению почти половины продукта.

Известны многочисленные взрывчатые динитроизомеры толуола. Эти вещества с близкими детонационными свойствами уступают тротилу по бризантным и фугасным качествам, однако всё же представляют грозную силу. Некоторые из них присутствуют в виде примеси в техническом тротиле.

Самостоятельно во взрывном деле применяется только **2,4-динитротолуол**, как наиболее химически доступный изомер. Бризантные композиции на его основе и сегодня широко применяются в горнодобывающей промышленности. В их числе: **скальный толамит** (сост. 144), **польские аммониты №2 и №5** (сост. 206, 207), **мартиниит** (сост. 309) и даже некоторые виды **пластита** (сост. 347). Иногда он применяется в смеси с мононитротолуолом: **английский юнижекс** (сост. 243).

- ✓ **2,4-динитротолуол** – жёлтый кристаллический продукт,  $t_{\text{пл}} 70,5^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{разд}} 300^{\circ}\text{C}$ . Он плохо растворим в воде; растворим в спирте, эфире, бензоле; хорошо растворим в лиридине; взрывоопасен. Применяется для изготовления некоторых ВВ и как компонент баллистических порохов.
- ✓ **2,3-динитротолуол** – жёлтые иглы из петролейного эфира,  $t_{\text{пл}} 63^{\circ}\text{C}$ ;
- ✓ **2,5-динитротолуол** – жёлтые иглы из этанола,  $d = 1,282$ ,  $t_{\text{пл}} 50-52^{\circ}\text{C}$ ;
- ✓ **2,6-динитротолуол** – ромбические иглы из этанола,  $d = 1,283$ ,  $t_{\text{пл}} 65^{\circ}\text{C}$ ;
- ✓ **3,4-динитротолуол** – жёлтые иглы из  $\text{CS}_2$ ,  $d = 1,259$ ,  $t_{\text{пл}} 60^{\circ}\text{C}$ ;
- ✓ **3,5-динитротолуол** – многогранные иглы из воды,  $d = 1,28$ ,  $t_{\text{пл}} 93^{\circ}\text{C}$ .

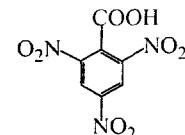


Даже **мононитротолуол**, взрывчатые свойства которого в чистом виде не просматриваются, в смесях с концентрированной азотной кислотой представляет грозное оружие. На его основе разработано несколько жидкых ВВ: гельгофит (сост. 360) и геллит (сост. 361).

При окислительном воздействии нитрующей смеси на толуол помимо тротила образуется не менее интересный сопутствующий

продукт – **симметричная тринитробензойная кислота**. Несмотря на приличные детонационные качества, самостоятельно эта кислота не применяется, так как для её синтеза нужен тротил, перед которым она не имеет существенных преимуществ.

✓ 2,4,6-Тринитробензойная кислота (сим-тринитробензойная кислота) – жёлтые ромбические иглы из воды,  $t_{\text{пл}}$  221–223°C. Растворима в воде (2,05%), этаноле (26,6%), эфире (14,7%). Огличается низкой механической чувствительностью, при действии капсюля детонатора взрывается. Самостоятельного промышленного применения в качестве ВВ не находит. Образуется в виде примеси при производстве тротила.



### 6.3. Дьявольское зелье с запахом миндаля

**Э** тот грандиозный взрыв было слышно за сотни километров. Он длился 40 секунд, поднял в небо 207000 м<sup>3</sup> породы и вызвал гигантскую морскую волну высотой 60 м.

Так взлетел на воздух скалистый подводный риф Флуд-Рок площадью 3,5 га. Взрыв открыл проход Хэлль-Гэт в Нью-Йоркский порт, сократив более чем на 12 часов выход в Атлантический океан. Подготовительные работы длились 16 лет. Длина подземных галерей составила 6,5 км. В буровые скважины общей протяжённостью 34 км было заложено 13286 зарядов нового взрывчатого вещества общей массой 128000 кг.

Руководил проектом инженер-генерал Ньютон (яблоко упало на его однофамильца). Это его 12-летняя дочка в 11 часов 13 минут замкнула роковой рубильник и более чем 5 млн. долларов взлетело на воздух: именно во столько обошлись налогоплательщикам эти взрывные работы.

Пожалуй, это был наиболее мощный взрыв XIX века: три подземных толчка прокатились под Нью-Йорком, но город чудом остался на прежнем месте.

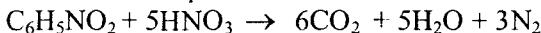
Инженеры-исследователи Аббот и Ньютон использовали для взрыва только что запатентованный (1881) **хлоратный порох рэкарок**, содержащий бертолетову соль и открытый накануне Байером (1874) **нитробензол**.



✓ **Нитробензол** – зеленовато-жёлтая токсичная жидкость с запахом горького миндаля; не растворим в воде (0,19%), хорошо растворяется в органических растворителях;  $t_{\text{пл}} 6^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} 211^{\circ}\text{C}$ ,  $d^{20} = 1,2$ ; к числу взрывчатых веществ не относится даже с на-  
тяжкой.



Этот ядовитый продукт с аппетитным запахом и видом ликёра «Амаретто» в смеси с концентрированной азотной кислотой почти сразу нашёл применение для изготовления знаменитого **гельгофита** – одного из жидких ВВ Шпренгеля:



Помимо неплохих фугасных качеств этого кислого состава (при взрыве объём увеличивается в 600 раз), важным достоинством является лёгкость его приготовления из невзрывчатых веществ непосредственно на «рабочем месте».



*Чтобы приготовить такое ВВ, достаточно аккуратно смешать 1 мл нитробензола с 2 мл концентрированной азотной кислоты и этим составом пропитать древесные опилки или ветошь.*



Нитробензол входит в состав некогда очень известной хлоратной взрывчатой смеси **Прометей (О №3)**, сост. 49). В качестве активного желатинизатора он широко применялся для изготовления пи-

роксилинового пороха Монро индюрита, а также кинетита (сост. 325).

Этот нитроуглеводород и сегодня используется для пластификации ВВ и желатинизации бездымных порохов.

Другое дело динитропроизводные бензола: при действии детонатора они взрываются. Так, основной изомер в техническом динитробензоле – **1,3-динитробензол** – входит в состав многих промышленных ВВ. Чаще всего он применяется с аммиачной селитрой, например, в **германских робуритах** (сост. 215, 216), **шведских и английских беллитах** (сост. 211, 212) и некоторых аммонитах (сост. 182). Также его используют как активный заменитель более дорогой камфоры в производстве пироксилиновых порохов и целлулоида.

1,3-Динитро-4-хлорбензол в смеси с серой и аммиачной селитрой в своё время также широко использовался в производстве одной из разновидностей взрывчатого **робурита**.

- ✓ 1,3-Динитробензол – желтоватые ромбические иглы или пластинки из этанола;  $t_{\text{пл}} = 90^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} = 303^{\circ}\text{C}$ . Растворим в этаноле (2,6%), эфире (6,7%), бензole (34,7%); трудно растворим в воде (0,05%<sup>15</sup> и 0,32%<sup>100</sup>). Вещество с невысокими взрывчатыми свойствами; детонирует от сильного капсюля. Неотъемлемый компонент взрывчатых робуритов и беллитов.

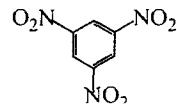
✓ 1,3-динитро-4-хлорбензол имеет три кристаллических модификации, из которых доминирует стабильная  $\alpha$ -форма: желтые ромбические кристаллы из эфира;  $t_{\text{пл}} = 53,4^{\circ}\text{C}$ ;  $d^{22} = 1,697$ . Не растворим в воде; растворим в спирте и эфире. Технический динитрохлорбензол в основном состоит из описанного изомера и 1,3-динитро-2-хлорбензола ( $t_{\text{пл}} = 87^{\circ}\text{C}$ ). Продукт выдерживает нагревание до  $315^{\circ}\text{C}$ , однако мощно детонирует от гремучертутного капсюля. Входит в состав некоторых робуритов.

Изомерные тринитробензолы по детонационным характеристикам не уступают тротилу и пикриновой кислоте, часто превосходя их по силе бризантного действия. Однако более низкая химическая доступность и трудность разделения сопутствующих продуктов отодвинула эту потенциальную группу ВВ на дальний план.

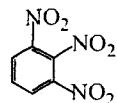
Наиболее перспективный из них симметричный 1,3,5-тринитробензол, который обладает мощным детонирующим действием. Скорость его взрыва достигает 7,0 км/с, а по силе детонации

он превосходит пикриновую кислоту и многие известные ВВ. Однако его практическое применение мало рентабельно.

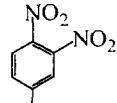
 ✓ **1,3,5-Тринитробензол (симметрический тринитробензол)** – желтоватые листо-видные кристаллы из воды или ромбические пластинки из бензола;  $d = 1,688$ ;  $t_{\text{пл}} 123^\circ\text{C}$ ; растворим в бензоле (6,2%), этаноле (1,9%); трудно растворим в воде (0,04%); выше точки плавления образует 1,2,4- и 1,2,3-изомеры. Получают окислением тринитротoluola бихроматом калия в растворе серной кислоты с последующим декарбоксилированием. Ввиду ограниченной химической доступности в промышленном производстве ВВ практически не используется.



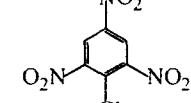
✓ **1,2,3-Тринитробензол (ряд-тринитробензол)** – жёлто-зелёные призмы из этанола;  $t_{\text{пл}} 127,5^\circ\text{C}$ ; не растворим в воде. При действии капсюля-детонатора взрывается. В производстве ВВ почти не применяется из экономических соображений.



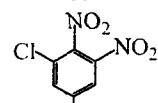
✓ **1,2,4-Тринитробензол (несимметрический тринитробензол)**,  $d = 1,73$ ,  $t_{\text{пл}} 61^\circ\text{C}$ , растворим в этаноле (5,5%), эфире (7,1%), бензоле (14,1%), трудно растворим в воде. ВВ с мощным бризантным действием. Практически не используется.



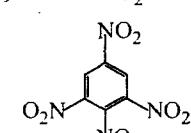
✓ **1,3,5-Тринитро-2-хлорбензол («хлористый пикрил»)** – жёлтые многогранные призмы из этанола,  $d = 1,797$ ,  $t_{\text{пл}} 83^\circ\text{C}$ , растворим в этаноле (4,48%), эфире (7,23%), трудно растворим в воде (0,018%). Взрывается от капсюля-детонатора. По взрывчатым свойствам не уступает тротилу.



✓ **1,2,4-Тринитро-5-хлорбензол** плавится при  $116^\circ\text{C}$ , растворим в горячем этаноле и бензоле, не растворим в воде. Чувствителен к механическому воздействию. Взрывоопасен. В качестве ВВ практически не применяется.



✓ **1,3,4,5-Тетранитробензол** – жёлтые кристаллы,  $t_{\text{пл}} 129-130^\circ\text{C}$ . Получают действием азотистой кислоты на пикрамид в азотной кислоте. Продукт чувствителен к удару. Он активно реагирует со спиртом, ацетоном и эфиром, а в присутствии влаги разлагается до тринитрофенола.



Не успели химики синтезировать **1,3,4,5-тетранитробензол**, а пиротехники тут же попытались сделать из него супервзрывчатку. Им это уже почти удалось. Новый продукт по фугасному действию превосходил знаменитый тротил в 1,6 раза, имел вполне приличный вид... Но, к сожалению, на этом преимущества закончились. В присутствии влаги тетранитробензол быстро превращается в

более дешёвую пикриновую кислоту да ещё с выделением агрессивной азотистой кислоты.

## 6.4. Подождите. Это не всё

**Г**оворят: «Кашу маслом не испортишь», - это смотря каким. Например, ксилиловое масло для этих целей явно не подходит. И сейчас Вы узнаете почему.

Ещё в первую мировую войну в качестве высокоэффективных ВВ нашли применение **нитроксилолы**. Технология их получения мало отличалась от производства тротила, однако позволяла расширить арсенал военной взрывчатки и задействовать дополнительные сырьевые ресурсы.

Обычно, нитрованием технического ксиола получают взрывчатую смесь его тринитроизомеров. После отделения низкоплавкой эвтектической смеси (**ксилилового масла**) выделяют твёрдое вещество **ксилил**, в основном содержащее **2,4,6-тринитроксиол** с примесью 2,3,5-изомера (до 20%). Такой технический продукт плавится при 165-170°C, что ограничивает его применение методом заливки. Для снижения температуры плавления к нему часто примешивают тротил либо мелинит.

При большом избытке нитрующей массы все стадии нитрования ксиола можно совместить в одну. В 14 г нитрующей смеси,



состоящей из концентрированной серной и азотной кислот (3:1) растворяют 1 г м-ксиола. Реакционную массу нагревают до 140°C и выдерживают полчаса. Затем смесь охлаждают, разводят водой (1:5), выпавший осадок отфильтровывают, промывают содовым раствором и сушат.

Чаще этот синтез проводят постадийно. К 5 мл м-ксиола (25°C) при



постоянном перемешивании в течение часа приливают нитрующую смесь, состоящую из 7 г концентрированной азотной кислоты, 23 г концентрированной серной кислоты



и 5 мл воды так, чтобы к этому моменту температура реакционной массы была на уровне 40°C. Затем в течение часа температуру смеси повышают до 95°C и на этом уровне выдерживают один час. Нагревание прекращают, реакци-



онную массу, остывшую до 50°C, осторожно (!) выливают в 200 мл воды. Выпавший желтоватый осадок технического динитроксила отфильтровывают и сушат.

Далее к 2 г динитроксила осторожно по частям и при помешивании приливают нитрующую смесь, состоящую из 3 г концентрированной азотной и 13 г концентрированной серной кислоты так, чтобы под конец процедуры температура реакционной массы не превышала 70°C. Затем раствор в течение часа нагревают до 110°C и выдерживают при этой температуре ещё полчаса. Смесь охлаждают до комнатной температуры, разводят её водой (1:5), выпавший жёлтый осадок отфильтровывают и тщательно промывают водой, в том числе несколько раз горячей.

После этого конечный продукт отделяют от ксилилового масла, для чего добавляют к нему 2 г ксилила и 6 мл воды при работающей мешалке. Через полчаса кристаллы ксилила отфильтровывают и промывают холодной водой. Ксилил сушат при температуре 60-70°C.

Скорость детонации ксилила лежит в пределах 6,25-6,6 км/с (при плотности 1,40-1,58). По силе фугасного действия он в 1,25 раза слабее пикриновой кислоты и по взрывчатым характеристикам приближается к показателям тротила. Его чувствительность к удару даже больше, чем у тротила, зато восприимчивость к детонации чуть ниже. Ксилил легко воспламеняется от огня и устойчиво горит в малой массе без детонации.

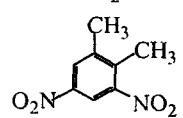
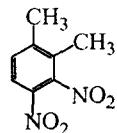
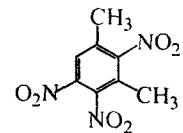
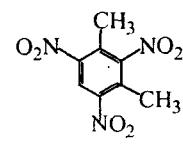
Ксилиловое масло тоже не выбрасывают. Оно обладает взрывчатыми свойствами, хоть и более слабыми. А за счёт жидкого агрегатного состояния применяется в технологии некоторых взрывчатых композиций.

Входящий в его состав мононитроксиол в сочетании с мононитробензолом и азотной кислотой в своё время широко использовался для изготовления жидкого ВВ геллита (сост. 361).

В своё время ксилил активно использовался для изготовления взрывчатых веществ военного назначения, например, высокобризантой тройной смеси МТХ (мелитита 55%, тротила 35%, ксилила 10%, сост. 338).

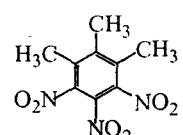
Ксилил применяется для усиления бризантных свойств и детонационной чувствительности некоторых аммонитов, например, германского скального аммонита NX (ксилила 23%, аммиачной селитры 77%, сост. 217). Последний обладает внушительным взрывчатыми параметрами и мало чем отличается от знаменитого шнейдерита. Он также склонен к «перепрессовке» с вырождением бризантных свойств под высоким давлением, а по силе фугасного действия в 1,3 раза превосходит тетрил.

- ✓ Ксилил (2,4,6-тринитроксиол) – бледно-жёлтое кристаллическое вещество (чаще призмы);  $d = 1,604$ ;  $t_{\text{пл}} 182-183^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{взр.}} 330^\circ\text{C}$ . Растворим в ацетоне, бензоле, толуоле, мононитроксиоле и азотной кислоте; плохо растворим в этаноле (0,04%) и эфире; не растворим в воде. Устойчив при обычных условиях хранения. Не взаимодействует с металлами. Взрывается от капсюля-детонатора.
- ✓ 2,3,5-Тринитроксиол – практически бесцветные иглы из этанола или пластиинки из бензола;  $t_{\text{пл}} 139-140^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{взр.}} 410^\circ\text{C}$ ; растворим в горячем этаноле; трудно растворим в воде и эфире. Детонирует от сильного удара, нагревания выше  $410^\circ\text{C}$  и действия капсюля.
- ✓ Ксилиловое масло находит применение в качестве пластификатора некоторых видов пороха. В числе входящих в него продуктов:
- ✓ 3,4-Динитроксиол – желтоватые иглы из этанола;  $t_{\text{пл}} 82^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{взр.}} 413^\circ\text{C}$ ; легко растворим в эфире; растворим в хлороформе и бензоле; трудно растворим в этаноле и петролейном эфире; взрывается от детонатора или при резком нагревании выше  $400^\circ\text{C}$ ;
- ✓ 3,5-Динитроксиол – жёлтые иглы из этанола;  $t_{\text{пл}} 75-76^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{взр.}} 438^\circ\text{C}$ ; легко растворим в бензоле и хлороформе; растворим в ацетоне и этаноле; взрывчатое вещество средней силы.



Полинитропроизводные триметилбензола (мезитилена и гемимеллитола) также обладают бризантным действием, хотя существенных преимуществ перед тротилом и ксилилом не имеют, а себестоимость их значительно выше.

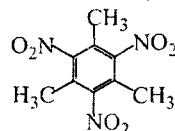
- ✓ 4,5,6-Тринитрогемимеллитол (4,5,6-тринитро-1,2,3-триметилбензол) – призматические кристаллы из этанола;  $t_{\text{пл}} 209^\circ\text{C}$ ; не растворим в воде. Взрывается от капсюля-детонатора. На открытом пространстве горит коптящим пламенем. В промышленном производстве ВВ не применяется из-за низкой доступности.





✓ 2,4,6-Тринитромезитилен (2,4,6-тринитро-1,3,5-триметилбензол)

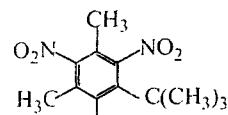
триклиновые иглы из этанола или призмы из ацетона;  $t_{\text{пл}} 230\text{--}232^\circ\text{C}$ ; трудно растворим в ацетоне, горячем этаноле и эфире; не растворим в воде. Выше  $415^\circ\text{C}$  взрывается. Устойчив к механическим воздействиям. Дetonирует от капсюля. Ограничено используется в качестве бризантного ВВ.



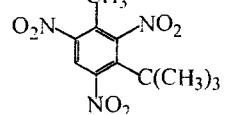
Другое дело **искусственный мускус** (амброзий или ксильтольный), применяемый в парфюмерии: и взрывчатые характеристики приличные и устойчивый аромат после взрыва.



✓ 2,4,6-Тринитро-1,3-диметил-5-*трем*-бутилбензол (мукус ксильтольный) – жёлтые кристаллы;  $t_{\text{пл}} 113\text{--}114^\circ\text{C}$ ; растворим в эфире, этаноле (1%); не растворим в воде. Душистое вещество с запахом мускуса. Дetonирует от капсюля. По бризантному действию не уступает тротилу.



✓ 2,4,6-Тринитро-3-*трем*-бутилтолуол (мукус искусственный) – бесцветные иглы из этанола, желтеющие на свету;  $t_{\text{пл}} 97^\circ\text{C}$ ; растворим в этаноле, эфире, бензоле, петролейном эфире; не растворим в воде. Душистое вещество с запахом мускуса, применяется в парфюмерии. Взрывается от капсюля-детонатора.



Ароматические углеводороды с более длинными боковыми цепями обычно не используются для получения взрывчатых нитросоединений, так как азотная кислота окисляет алифатические фрагменты, снижая выход конечных продуктов. Кроме того, избыток углерода повышает кислородный дефицит реакции их разложения, и они сильно коптят.

## 6.5. Счастливчик Мартенс

**С**обственно говоря, отпираться было бесполезно и пришлось взять ответственность за открытие на себя. А всё началось с того, что в 1887 г счастливчик К. Мартенс остался жив, после того как синтезировал и лично испытал мощное ВВ **тетрил**. Его получение отличается особой простотой, реакцию нитрования замещенного анилина облегчает аминный компонент. Поэтому нарабатывать

тетрил впрок я не рекомендую, даже, если Вас мучают приступы панического страха по ночам.



5 мл *N*-диметиланилина, который применяют в фотографии, осторожно при охлаждении растворяют в 8 мл концентрированной серной кислоты так, чтобы температура смеси не поднималась выше комнатной. Постепенно раствор нагревают до 50°C и выдерживают полчаса. При этом образуется сульфат диметиланилина. Качество продукта оценивают по отсутствию маслянистой пленки при растворении нескольких капель реакционного раствора в 2-3 мл воды. В противном случае время реакции удлиняют.



Этот раствор в течение часа перемешивают при постоянном помешивании к 18 мл концентрированной азотной кислоты ( $d > 1,49$ ), нагретой до 40°C. Это самая опасная стадия синтеза. Нельзя чтобы температура реакционной массы поднималась выше 60°C и опускалась ниже 40°C. В обоих случаях это может привести к резкому повышению температуры, особенно во втором, когда непреагировавшие продукты успевают накапливаться. Спонтанное



неконтролируемое разогревание может привести к взрыву и даже взрыву реакционной массы! Во избежание этого необходимо тщательно контролировать температурный режим реакции и не спешить сливать реагирующие компоненты.

Гомогенный раствор перемешивают ещё в течение получаса при температуре 57°C. Остывшую до комнатной температуры массу осторожно выливают в холодную воду (1:10). Выпавшие кристаллы тетрила отфильтровывают и промывают его 5% раствором бикарбоната натрия. Затем осторожно доводят до кипения с

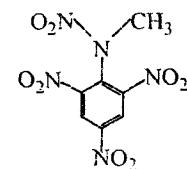
водой. Промывку повторяют до отрицательной реакции индикаторной бумаги на кислоту.

Для повышения стабильности промышенный тетрил растворяют в хлороформе или дихлорэтане (1:2) при 55–60°C и вливают его в делительную воронку. Туда же заливают равный объём горячей воды. Перемешивают их в течение 5 минут, дают отстояться и нижний водный слой сливают. Процедуру повторяют до тех пор, пока промывная среда не станет нейтральной. Горячий раствор фильтруют, отгоняют или упаривают половину растворителя. Выпавшие при охлаждении кристаллы чистого тетрила отфильтровывают и сушат.

Это ВВ обладает замечательными свойствами. Оно эндотермично (молекулярная теплота образования –40,8 кал), а по силе взрыва и чувствительности превосходит тротил и пикриновую кислоту:  $Q = 4600 \text{ кДж/кг}$ ,  $V_o = 765 \text{ л/кг}$ , скорость детонации 7,5 км/с (при  $d = 1,63$ ). Продукт сравнительно легко прессуется до плотного состояния ( $d = 1,71$  при 2000 кгс/см<sup>2</sup>).

Тетрил нашёл применение в качестве близантиного ВВ для капсюлей, промежуточных детонаторов, детонирующих шнурков и снаряжения торпед. Для облегчения технологии чаще используется его сплав с тротилом (1:1,  $t_{\text{пл}} = 65^\circ\text{C}$ , сост. 341). Тетрил входит в состав многих усиленных аммонитов (сост. 185–187).

- ✓ Тетрил (метилпикрилнитрамин, N-метил-N-2,4,6-тетранитроанилин, 2,4,6-тринитрофеннометилнитрамин) – белые многоугольные кристаллы из этанола, желтеющие на свету;  $d = 1,73$ ;  $t_{\text{пл}} = 131\text{--}132^\circ\text{C}$ ; легко растворим в эфире и ацетоне (36,7%<sup>20</sup>); растворим в бензоле (10,2%<sup>20</sup>), дихлорэтане и уксусной кислоте; трудно растворим в этаноле (0,422%) и метаноле; практически не растворим в воде (0,008%<sup>20</sup>). При 187°C разлагается со взрывом.



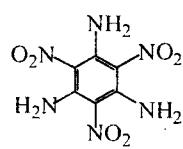
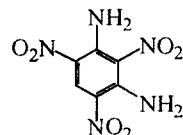
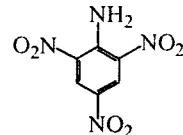
В 1854 г. Пизани синтезировал мощное ВВ **пикрамид**, по силе взрыва превосходящее тротил. Этот продукт представлял собой 2,4,6-тринитроанилин и получался действием пятихлористого фосфора на пикриновую кислоту с последующей обработкой полученного хлорпроизводного твёрдым карбонатом аммония. Его современный синтез из анилина включает дополнительную стадию защиты аминогруппы от разрушения азотной кислотой путём сульфиро-

вания либо ацилирования уксусным ангидридом с последующим гидролизом после нитрования.

В виде легкоплавкой смеси с тротилом пикрамид до недавнего времени широко использовался для начинки снарядов и авиабомб.

Остальные тринитроанилины проявляют незаурядные детонационные свойства и в качестве термостойких ВВ часто применяются для прострелки нефтяных скважин.

-  ✓ **Пикрамид (ТНА, 2,4,6-тринитроанилин)** представляет собой жёлтые или оранжево-красные многогранные иглы из уксусной кислоты;  $d = 1,762$ ;  $t_{\text{пл}} 188^\circ\text{C}$ ; мало растворим в воде (0,106%), этаноле (0,127%), эфире (0,121%). При ударе и нагревании выше точки плавления взрывается.
- ✓ **2,4,6-Тринитрофенилендиамин** – жёлтые кристаллы;  $t_{\text{пл}} 289^\circ\text{C}$  с разложением; не растворим в воде, спирте, бензоле; растворим в уксусной кислоте. Используется для прострелки нефтяных скважин в качестве мощного термостойкого ВВ.
- ✓ **2,4,6-Тринитротриаминофенол (ТАТВ)** – жёлтое кристаллическое вещество;  $d = 1,93$ ;  $t_{\text{пл}} > 300^\circ\text{C}$ ; мало растворим в обычных органических растворителях и воде. Мало чувствителен к механическим воздействиям. Детонирует от капсюля. Применяется в качестве мощного термостойкого ВВ.



Благодаря патенту Флюрештейна мир познакомился с ещё одним важным представителем этой группы ВВ. **Тетранитроанилин** подобен тетрилу, как по строению, так и по детонационным характеристикам. Кроме того, он имеет два важных преимущества: его чувствительность к удару меньше, чем у тетрила, а фугасность на 15% выше.



Получают тетранитроанилин взаимодействием м-нитроанилина с концентрированной серной и азотной кислотой.



Но можно обойтись и без последней. 1 г м-нитроанилина растворяют в горячей ( $70^\circ\text{C}$ ) нитрующей смеси, состоящей



из 3 г калийной селитры и 36 г концентрированной серной кислоты. Реакционную массу нагревают до  $100^\circ\text{C}$  и выдерживают 1 час.

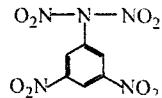


Охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывают, промывают содовым

*раствором и водой, сушат. Выход тетранитроанилина составляет 1,3 г (70%).*



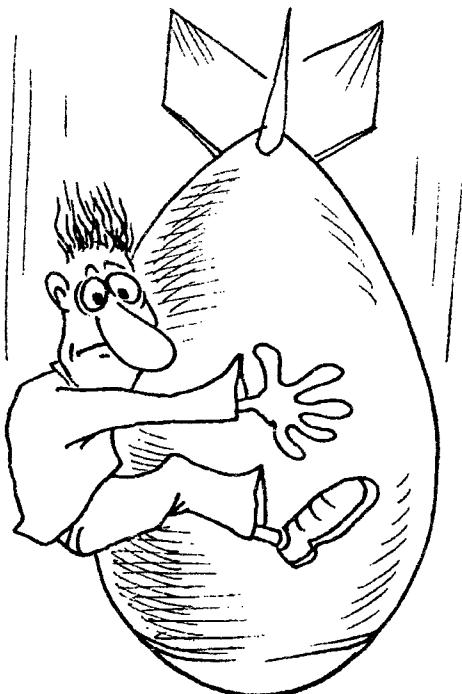
✓ N,N,3,5-Тетранитроанилин – почти белые или желтоватые моноклинные кристаллы из этанола;  $d = 1,5$ ;  $t_{\text{пл.}} = 130^\circ\text{C}$  с разложением. Практически не растворим в воде, мало растворим в спирте, хорошо растворим в ацетоне. Дetonирует выше  $180^\circ\text{C}$  и при ударе.



Ещё в разгар империалистической войны Германия первой применила суворое ВВ повышенной мощности – гексит. Скорость его детонации достигает  $7,15\text{--}8,6$  км/с,  $Q = 4200$  кДж/кг,  $V_o = 675$  л/кг. Он и сегодня используется в качестве термостойкого ВВ и горючего компонента некоторых твердотопливных ракет. Несмотря на то, что гексит оказался не чувствительным к трению и нагреванию, его восприимчивость к удару даже выше, чем у пикриновой кислоты.

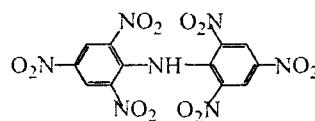
Для повышения механической устойчивости гексита готовили его смесь с тротилом (35:65, сост. 342), которая легко плавится на водяной бане. Её употребляли для «заливки» германских авиабомб. К сожалению, этот взрывчатый состав детонирует от попадания пули с близкого расстояния.

Позже для снаряжения боеприпасов стали использовать малочувствительный сплав гексита с тротилом (1:1). Подобный состав с добавлением алюминия широко применяли для начинки реактивных снарядов и противопехотных мин.





✓ Гексит (**2,2',4,4',6,6'-гексанитродифениламин**, гексил, дипикриламин) – оранжево-жёлтый кристаллический порошок с кислыми свойствами;  $d = 1,78$ ;  $t_{\text{пл}} 245^{\circ}\text{C}$  с разложением; растворим в ацетоне, уксусной и концентрированной азотной кислоте, водных щелочах; плохо растворим в этаноле; не растворим в воде. Мощное термостойкое ВВ для прострелки скважин.



Этот продукт нетрудно получить нитрованием динитродифениламина, но можно воспользоваться и обычным бензолом.

Смесь 7,8 г бензола, 25 г концентрированной соляной кислоты, 0,2 г хлорного железа нагревают до  $70^{\circ}\text{C}$  и выдерживают 1 час. Сформировавшийся на дне хлорбензол переливают в 70 г нитрующей смеси ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ , 3:1) и нагревают в течение 30 минут при температуре  $80^{\circ}\text{C}$ . Реакционную массу охлаждают до  $10^{\circ}\text{C}$  и отфильтровывают жёлтые кристаллы динитрохлорбензола  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{NO}_2)_2$ .

Далее под тягой 20,3 г сухого динитрохлорбензола смешивают с 9,3 г анилина и выдерживают полчаса при  $50^{\circ}\text{C}$ . При охлаждении отфильтровывают выпавший жёлтый осадок динитродифениламина  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{NH})\text{C}_6\text{H}_5$ . Его сушат, присыпают к 140 г аналогичной нитрующей смеси и нагревают 30 минут, поднимая температуру до  $130^{\circ}\text{C}$ . Охлаждают, выпавший жёлтый осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Также можно получить гексил осторожным нитрованием дифениламина концентрированной азотной кислотой при охлаждении.

Гексит, являясь гексанитродифениламином, проявляет кислые свойства. Его аммиачная соль известна под нежным именем «каурации» (дипикриламинат аммония) и также взрывоопасна, причём, по фугасному действию она даже превосходит гексит. Взрывается от детонатора.

Ещё одна соль гексита **дипикриламинат кальция** крупнотоннажно применяется в мирных целях для извлечения ионов калия из морской воды. Однако при действия капсюля-детонатора она превращается в грозное ВВ.

Свинцовая соль гексита (**дипикриламинат свинца**) отличается повышенной механической чувствительностью и является перспективным инициирующим ВВ.

На сегодняшний день **тетранитродифенилмочевина** является скорее экзотическим ВВ и применяется в основном в специальных целях. По мощности взрыва она превосходит тротил, а её чувствительность к удару проявляется на уровне пикриновой кислоты.



*К раствору 4 г дифенилмочевины в 6 мл концентрированной серной кислоты в течение часа при постоянном помешивании прикатывают 10 мл 100% азотной кислоты так, чтобы температура смеси не превышала 40°C.*



*Затем смесь медленно нагревают до 60°C и выдерживают при этой температуре в течение часа. Нагревание прекращают, а через 10 часов реакционную массу разводят ледяной водой (1:5). Выпавшую тетранитродифенилмочевину тщательно промывают водой и сушат при комнатной температуре.*

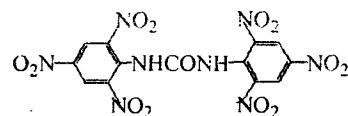


*Далее 2 г сухой тетранитродифенилмочевины растворяют в 6 мл нитрующей смеси из концентрированной серной и азотной кислоты (1:2). Реакционную массу нагревают на водяной бане в течение часа. Смесь охлаждают и разводят холодной водой (1:10). Выпавший жёлтый мелкокристаллический осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при комнатной температуре.*

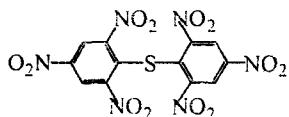
Далее 2 г сухой тетранитродифенилмочевины растворяют в 6 мл нитрующей смеси из концентрированной серной и азотной кислоты (1:2). Реакционную массу нагревают на водяной бане в течение часа. Смесь охлаждают и разводят холодной водой (1:10). Выпавший жёлтый мелкокристаллический осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при комнатной температуре.



✓ **Тетранитродифенилмочевина** – жёлтое кристаллическое вещество,  $t_{\text{пл}} = 208^{\circ}\text{C}$  со слабым разложением; выше  $345^{\circ}\text{C}$  детонирует. Устойчива при обычных условиях хранения. Образует очень чувствительные к удару взрывчатые соли с тяжёлыми металлами. Термостойкое высокобризантное ВВ. Компонент детонаторов и вторичных ВВ.

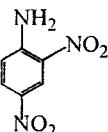


✓ **Ди-(2,4,6-тринитрофенил)сульфид (дипикрилсульфид)** – жёлтое кристаллическое вещество;  $t_{\text{пл}} = 234^{\circ}\text{C}$ ; растворим в ацетоне, уксусной кислоте; хуже растворим в спирте и эфире. Получают взаимодействием пикрилхлорида с сульфидом натрия. Взрывается от капсюля-детонатора. В плаве с тротилом иногда применяется в качестве мощного термостойкого вторичного ВВ.



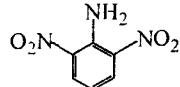
Известны и другие нитропроизводные анилина, проявляющие взрывчатые свойства, но их действие слабее и самостоятельно они не применяются.

✓ **2,4-Динитроанилин** – жёлтые многогранники из водного ацетона;  $t_{\text{пл}} = 1,615$ ;  $t_{\text{всп}} = 188^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{всп}} = 224^\circ\text{C}$ ; трудно растворим в этаноле (0,7%), горячей воде и соляной кислоте. Взрывается от сильного удара. Известны попытки использования в качестве активного пластификатора пироксилиновых порохов.



✓ **2,6-Динитроанилини** – жёлтые иглы из этанола;

✓  $t_{\text{пл}} = 141\text{--}142^\circ\text{C}$ ; растворим в этаноле (0,4%), эфире и горячем бензоле. Чувствителен к удару. Самостоятельно применения в качестве ВВ не находит.

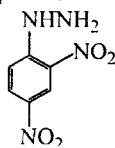


✓ **N-Нитроанилин (интрапирид, фенилнитрамин)** – листочки из бензола;  $t_{\text{пл}} = 46^\circ\text{C}$ ; растворим в воде, бензоле; легко растворим в этаноле. При быстром нагревании выше  $98^\circ\text{C}$  детонирует. Взрывается от удара. Взрывные характеристики посредственные, в качестве ВВ не применяется.



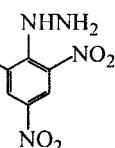
Взрывчатые свойства нитропроизводных фенилгидразина проявляются значительно сильнее. Многие из них детонируют даже от сильного удара.

✓ **2,4-Динитрофенилгидразин** – красно-оранжевые призмы с фиолетовой флуоресценцией из этанола;  $t_{\text{пл}} = 195\text{--}198^\circ\text{C}$ ; не растворим в воде и эфире; трудно растворим в этаноле, бензоле, сероуглероде; растворим в этилацетате, анилине, разбавленных минеральных кислотах. Взрыво- и пожароопасен. Детонирует от капсюля и даже сильного удара. Используется в современной индустрии ВВ, в том числе для пластификации некоторых порохов.



✓ **2,4,6-Тринитрофенилгидразин (пикрилгидразин)** –

оранжевые иглы;  $t_{\text{пл}} = 186\text{--}187^\circ\text{C}$ ; не растворим в воде; трудно растворим в этаноле и эфире. Взрывается при ударе, трении и нагревании выше точки плавления. По детонационным характеристикам превосходит пикрамид. Применяется в производстве боевых ВВ.



Некоторые нитрозопроизводные анилина в свободном виде проявляют пирофорные свойства и легко воспламеняются по мере высыхания.

✓ **4-Нитрозо-N,N-диметиланилини** 4-ONC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – зелёные кристаллы;  $t_{\text{пл}} = 85^\circ\text{C}$ . Не растворим в воде; растворим в минеральных кислотах и органических растворителях. Склонен к самовоспламенению.



✓ **4-Нитрозо-N,N-диэтиланилини** – 4-ONC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> зелёноватые кристаллы;  $t_{\text{пл}} = 84^\circ\text{C}$ . Растворим в обычных органических растворителях; не растворим в воде. В сухом виде самовоспламеняется на воздухе.

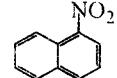
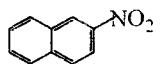
## 6.6. Конденсированный истребитель моли

**П**одумать только, нафталин, запах которого у большинства читателей ассоциируется с молью, после небольшой модернизации можно использовать и на более крупную дичь.

 Нитрование нафталина происходит легче, чем бензола и может осуществляться действием концентрированной азотной кислоты, хотя на практике для этого используют нитрующую смесь ( $HNO_3 + H_2SO_4$ , 1:4) в количестве 3,8 кг на 1 кг нафталина при температуре 45-50°C в течение 12 часов. Реакция протекает преимущественно по положению « $\alpha$ ». В виде примеси также образуется  $\beta$ -изомер.

 Такой технический продукт под названием «монаитронафталин» или «нитронапталин» в своё время активно применялся в горнодобывающей промышленности.

Он обладает весьма слабыми взрывчатыми свойствами, но благодаря низкой температуре плавления и мягкой консистенции используется для приготовления некоторых плавленых ВВ. В их числе: вещества Стритта (шеддиты О№1, О№1/41, О№1/60 bis, О№2, сост. 50-52, 171, 193, 194), MMN (сост. 331), состав Фавье №3 (сост. 346) и др.

-   ✓ 1-Нитронапталин ( $\alpha$ -нитронапталин) – жёлтые кристаллы из этанола;  $d = 1,33$ ;  $t_{\text{пл}} 61,5^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 304^\circ\text{C}$ . Растворим в эфире, хлороформе, сероуглероде, этаноле; не растворим в воде. Взрывается от детонатора.
- ✓ 2-Нитронапталин ( $\beta$ -Нитронапталин) – жёлтые кристаллы;  $t_{\text{пл}} 79^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 165^\circ\text{C}$ . Не чувствителен к удару, детонирует от капсюля.
- 

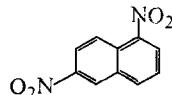
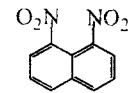
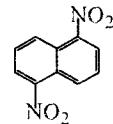
Ещё больший послужной список у **технического динитронапталина**. Обычно, он состоит из смеси изомеров, в которой преобладает 1,5- и в меньшей степени 1,6- и 1,8-динитронапталин. Этот продукт представляет собой твёрдые гранулы, чешуйки или светло-жёлтые кристаллы с температурой плавления 155-160°C. Его максимальная плотность 1,5, а гравиметрическая только 0,9. Температура вспышки динитронапталина 300-310°C. От нагретой проволоки он воспламеняется при 245°C. Горит коптящим пламенем. Продукт мало чувствителен к механическому воздействию. Детонирует от капсюля.

Динитрофталинов также обладает невыразительными взрывчатыми свойствами и ведёт себя даже слабее динитробензола. По «работоспособности» он в 2,85 раза уступает тротилу. Максимальная скорость его детонации составляет всего 1,15 км/с и лежит в диапазоне порохов. Кислородный дефицит взрывного разложения динитрофталина – 139%.

Вместе с тем, в присутствии окислителей динитрофталин преобразуется, резко увеличивая объём выделяемых при разложении газов. Так, в комбинации с аммиачной селитрой в своё время очень активно производились взрывчатые вещества типа **Фавье**: динафтиты, динафталиты и шнейдериты. Например, скальный гризунит 1b (rocne, сост. 195), динафталиты 1c (шинейдерит, сост. 202), 1A (сост. 192) и №5 (сост. 198) (табл. 13).

Хорошо зарекомендовали себя смеси динитрофталина с перхлоратом калия (сост. 345), а также его сплавы с пикриновой кислотой MDN (сост. 330, табл. 19). Эти ВВ отличаются мощным фугасным действием и водоустойчивыми свойствами. Их важным достоинством является очень низкая механическая чувствительность.

- ✓ 1,5-Динитрофталин – гексагональные иглы из уксусной кислоты;  $t_{\text{пл}}$  219°C. Растворим в эфире, бензоле, пиридине; трудно растворим в этаноле; не растворим в воде. Взрывается от детонатора.
- ✓ 1,8-Динитрофталин – жёлтые ромбические иглы из хлороформа;  $t_{\text{пл}}$  173,5°C;  $t_{\text{раз}}$  445°C. Трудно растворим в этаноле (0,19%); растворим в бензоле (0,72%) пиридине и хлороформе; в серной кислоте растворяется с красным окрашиванием. Горит конгтияцией пламенем, не чувствителен к удару, детонирует от капсиюла.
- ✓ 1,6-Динитрофталин – жёлтое кристаллическое вещество;  $t_{\text{пл}}$  166–167°C. Растворим в горячем пиридине и уксусной кислоте. Взрывоопасен. Самостоятельно не применяется.



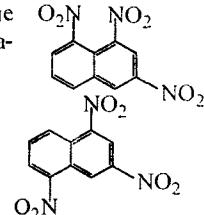
**Технический тринитрофталин** получается воздействием нитрующей смеси ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , 1:1) на  $\alpha$ -нитрофталин из расчёта 4,7:1. Продукт представляет смесь, в которой преобладает 1,3,8-тринитрофталин с примесью 1,3,5-изомера.

Тринитрофталин мало чувствителен к удару, влагоустойчив и применяется в технологии многих рудничных ВВ. Это **вещества Фавье** с аммиачной селитрой: **тринафталиты N№1c bis, N№1a bis**,

**N №3, гризунафталит пластовый N №4** (сост. 191, 196, 197, табл. 13). Также он входит в состав предохранительных ВВ, содержащих перхлорат аммония: **ионкитов (O №11, сост. 74)** и **каининитов (O №13, сост. 76)**.

С военной целью на основе тринитрофталина применялся **германский три-тринал**, содержащий 66% тротила (сост. 344).

- ✓ **1,3,8-Тринитрофталин** – многогранники из хлороформа;  $t_{пл}$  218°C; трудно растворим в эфире, хлороформе и этаноле (0,046%); не растворим в воде. Взрываются от детонатора.
- ✓ **1,3,5-Тринитрофталин** – жёлтые ромбы из хлороформа;  $t_{пл}$  123°C; легко растворим в этаноле и ацетоне; растворим в хлороформе и уксусной кислоте; не растворим в воде. Устойчив к трению и удару, детонирует от капсюля.



**Тетранитрофталин** синтезируют в более жёстких условиях (нагревание при 120°C в течение часа в нитрующей смеси с избыtkом олеума). Конечный продукт получаемый кристаллизацией из уксусной кислоты состоит из тонких жёлтых игл ( $t_{пл}$  ~220°C) и представляет смесь изомеров:

**1,3,6,8-тетранитрофталин** – жёлтые иглы из этанола;  $t_{пл}$  207°C; трудно растворим в этаноле; не растворим в воде;

**1,3,5,8-тетранитрофталин** – желтоватые ежи из ацетона;  $t_{пл}$  195°C; трудно растворим в этаноле; хорошо растворим в ацетоне;

**1,2,5,8-тетранитрофталин** – жёлтые призмы из азотной кислоты;  $t_{разл}$  270°C; трудно растворим в этаноле и в воде.

Технический тетранитрофталин как и остальные нитрофталины малочувствителен к удару, но обладает наиболее мощным бризантным действием в их ряду. При этом он вполне устойчив к действию влаги.

Даже при низкой относительной плотности заряда 0,3 он развивает весьма приличное давление взрыва 3745 кг/см<sup>2</sup>. Имеет благоприятный кислородный баланс. На открытом воздухе тетранитрофталин сгорает коптящим пламенем, не детонируя. При сильном ударе или действии капсюля взрывается.

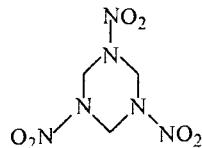
Следует иметь в виду, что все нитрофталины при контакте токсично действуют на центральную нервную систему, кроветворную функцию и печень – вот Вам и «антимоль».

## Глава 7. В работе всё та же нитро-группа

### 7.1. Из сухого спирта – сухую взрывчатку

**В**ы могли и не знать, что «сухой спирт» (гексаметилентетрамин), который составляет основу медицинских антисептических препаратов «уротропин» и «кальцекс», после обработки дымящей азотной кислотой превращается в мощнейшее ВВ – гексоген. А вот химик-изобретатель Ленсе в 1897 году об этом догадался первым.

- i** ✓ Гексоген (циклонит, циклотриниметилентрнитрамин, 1,3,5-тринитрогексагидро-1,3,5-трназин) – белое кристалическое вещество;  $d$  монокристалла 1,816;  $d$  насыщая 0,8-0,9;  $d$  после прессования 1,73;  $t_{\text{пл}}$  204-205°C; растворим в ацетоне, ДМФА; не растворим в этаноле и воде; практически не гигроскопичен. Основной компонент пластичных ВВ: пластита-4 (пластида), ПВВ-4, ПВВ-5, ЭВВ-11, ЛПВВ-9, С-3, С-4, С-5 и др.



Теплота взрыва гексогена при плотности 1,7 составляет 5420 кДж/кг, максимальная скорость детонации 8,8 км/с, работоспособность в свинцовой бомбе Трауцля 480-495 мл, т.е. по силе фугасного действия он превосходит тротил в 1,65 раза. Гексоген развивает колоссальное давление детонации 34,7-35,4 ГПа, превышая этот параметр для тротила в 1,69 раза. Критический диаметр его устойчивой детонации всего 1-1,5 мм. С повышением плотности его взрывчатые качества возрастают. Гексоген весьма восприимчив к механическому воздействию. Его чувствительность к удару на копре №2 – 70 мм, а к трению на маятнике без кварцевого песка 150 МПа. Поэтому для флегматизации гексогена часто добавляют воскообразные вещества.

На открытом воздухе гексоген сгорает ярким белым пламенем, а от раскалённой спирали или при быстром нагревании детонирует. Температура его вспышки ~220°C. Нагревание до 185°C он выдерживает 2,5 часа.

В качестве очень мощного бризантного ВВ гексоген широко применяется для снаряжения боеприпасов. Также он является сенсибилизатором многих взрывчатых композиций на основе аммиач-

ной селитры (аммоналов и скальных аммонитов), компонент пластичных ВВ типа гексопластов и эластичных детонирующих шнуро-ров, используется в линейных разрядах для сейсморазведки и в со-ставе термостойких ВВ для прострела скважин (к примеру, айри-гел, сост. 340).

Гексоген весьма ядовит (ПДК 0,001 мг/л): при длительном кон-такте поражает ЦНС (прежде всего головной мозг), вызывает гемо-лиз крови и анемию.

Граждане террористы, не забывайте в самолёте поклажу со взрывчатыми и горючими веществами



Когда в острожетном боевике вспоминают о **пластите** или **пластиковой взрывчатке С-4**, замаскированной под жевательную резинку, которую главный герой умудрился спрятать во рту, а по-том взорвал базу террористов – не верьте. Мощность взрыва этого ВВ не намного превышает тротил, а в основе его в основном всё тот

же гексоген. Главное же преимущество пластита в способности плотно прилегать к предметам, что облегчает процедуру минирования и усиливает дробящий эффект взрыва. Его отечественная маркировка (**ПВВ-4**, **пластит-4**, **ПВВ-5**, **ЛПВВ-9**, **ЭВВ-11**), по-видимому, связана с прилагательными: пластичный, липкий и эластичный, а дополнительная аббревиатура «ВВ» говорит сама за себя. Названия же американских пластитов более однообразны (**C-3**, **C-4**, **C-5**).

Классический пластит (**гексопласт**) представляет собой смесь гексогена (75-90%) с пластификаторами (церезин, парафин, воск и др.). Он может иметь консистенцию от пасты до пластилина или даже плотной глины. С повышением содержания пластификатора улучшаются механические свойства гексопластов (эластичность, водоустойчивость и др.) однако снижается их мощность и восприимчивость к детонации. Этот взрывчатый продукт практически не чувствителен к удару, прострелу пулей, трению, искре. Он не гигроскопичен. Даже многолетнее (свыше 30 лет) пребывание его под водой или в металлическом корпусе не изменяет взрывчатые свойства. Без ущерба качеству выдерживает длительное нагревание ниже критической температуры. При воздействии открытого пламени загорается ярким энергичным огнём. Длительное облучение на солнце приводит к потемнению продукта и незначительному повышению чувствительности. Его поджигание в замкнутом пространстве в большой массе может привести к детонации. Гексопласт очень безопасен в обращении и надёжно взрывается только от стандартного капсюля-детонатора №8, погружённого в массу на глубину в 1 см.



✓ **ПВВ-4** – пластичная масса коричневато-кремового цвета с консистенцией плотной глины. На ощупь напоминает пластилин с песком. Ниже  $-20^{\circ}\text{C}$  твердеет, выше  $+30^{\circ}\text{C}$  теряет механическую прочность. Водоустойчив. Химически инертен.  $d = 1,44$ ;  $t_{\text{всп}} 210^{\circ}\text{C}$ . Мощное бризантное ВВ:  $Q = 3800 \text{ кДж/кг}$ ; скорость детонации 7,0 км/с; бризантность 21 мм; фугасность  $280 \text{ см}^2$ . Выпускается в виде брикета  $7 \times 7 \times 14$  массой 1 кг, в коричневой парафинированной бумаге.

Другие отечественные гексопласты имеют консистенцию каучука или сырой резины и могут содержать kleящие добавки. Так, пластит марки **ЭВВ-11** выпускается в виде эластичных лент, а марки **ЛПВВ-9** даже упаковывается в тубы, как зубная паста.

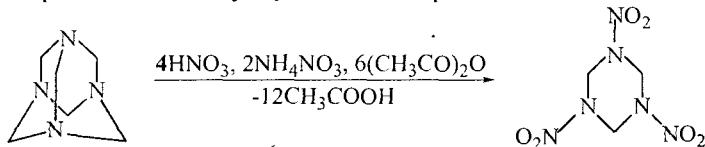
В последнее время арсенал пластичных ВВ заметно расширился. Некоторые из них помимо гексогена содержат октоген, ТЭН, пентолит или тетрил, а в качестве пластификатора включают нитро-производные ароматических углеводородов, сгущённые нефтяные масла, специальные каучуки, горючие смолы и взрывчатые нитрополимеры.

Так, широко применяется **пластиит**, состоящий из смеси гексогена (77%) с тетрилом (3%) и тротилом (4%), пропитанный динитротолуолом (10%) с мононитротолуолом (5%) и пластифицированный нитроцеллюлозой (1%) (сост. 347).

Прославленная американская взрывчатка **C-4** включает 91% гексогена и 9% пластификаторов, в числе которых поливиниловый каучук вистанекс (2,25%), диоктилсебацинат (5,31%) и жидккая смазка (1,44%) (сост. 348).

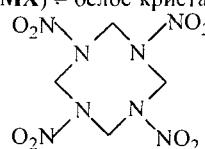
Готовят пластиты осторожным введением измельчённого бризантного ВВ в расплавленный или разбавленный летучим растворителем пластификатор.

В 1941 г. доктор философии Мичиганского университета Джон К. Шихан, размышляя о смысле жизни, вместе со своим учителем профессором В. Бахманом разработал оригинальный способ синтеза гексогена, позволивший повысить традиционный выход в два раза (до 70%), для чего в реакционную смесь стали дополнительно вводить нитрат аммония и уксусный ангидрид:



В том же году Г. Райт и В. Бахман в продуктах этого производства помимо гексогена обнаружили новое мощнейшее термостойкое ВВ **октоген**.

 **Октоген (циклотетраметилентетранитрамин, НМХ)** – белое кристаллическое вещество в четырёх модификациях; наиболее стабильна при обычной температуре **β**-форма; **δ** монокристалла 1,906; **δ** насыпная 0,871;  $t_{\text{пл}}$  278,5–280°C. Растворим в ацетоне (2,1%<sup>22</sup>, 4%<sup>50</sup>), ДМФА и ДМСО; практически не растворим в воде.





рим в спирте, эфире и воде ( $0,003\%$ <sup>20</sup> и  $0,02\%$ <sup>100</sup>). Не гигроскопичен, химически стабилен и светоустойчив. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. По силе близантного действия превосходит гексоген.

Существует ряд несложных, хотя и замысловатых, методик получения этого легендарного вещества. К 79 г ледяной уксусной кислоты добавляют 1,5 мл уксусного ангидрида и 1,7 г параформа и доводят смесь до  $40^{\circ}\text{C}$  при помешивании. Гомоген-



ный раствор выдерживают 15 минут, а затем добавляют к нему смесь, состоящую из 17 г уксусной кислоты, 32 г уксусного ангидрида, 10 г уротропина, 90 г аммиачной селитры и 90 г 98% азотной кислоты. Причём, ингредиенты вводят в указанном порядке.



Реакционную массу перемешивают 15 минут, затем добавляют к ней 32 мл уксусного ангидрида и 28 г смеси концентрированной азотной кислоты с аммиачной селитрой (1:1). Через 10 минут приливают ещё 15 мл уксусного ангидрида и продолжают перемешивание 1 час. Под конец



реакционную массу разводят 50 мл горячей воды. После остывания смеси осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.



Можно обойтись и без параформа. Смешивают 6 мл уксусного ангидрида с 15 г ледяной уксусной кислоты и добавляют к этому раствору 2 г уротропина.



В отдельном сосуде растворяют 3 г нитрата аммония в 5 мл 98% азотной кислоты. Приготовленный раствор доводят до температуры  $40^{\circ}\text{C}$  и в течение 10 минут приливают к раствору уротропина, одновременно прикалывая 6 мл уксусного ангидрида. Температура при этом не должна подниматься выше  $50^{\circ}\text{C}$ .



Реакционную массу выдерживают в этом режиме в течение часа. Тёплую смесь с выделившимся октогеном фильтруют под тягой, так как уксусный ангидрид сильный лакrimатор и вызывает слезотечение. Продукт промывают вначале холодной, а затем горячей водой и сушат.

Учитывая весьма низкий выход конечного продукта (~50%) и его загрязнённость попутными веществами опытные пиротехники

рекомендуют для лучшей очистки такой октоген прогревать на водяной бане в течение часа с 10% азотной кислотой. Остывшую суспензию отфильтровывают и промывают водой от кислоты.

Другие методики предлагают для очистки переводить октоген в растворимые комплексы с ДМФА, которые после фильтрации разрушают водой.

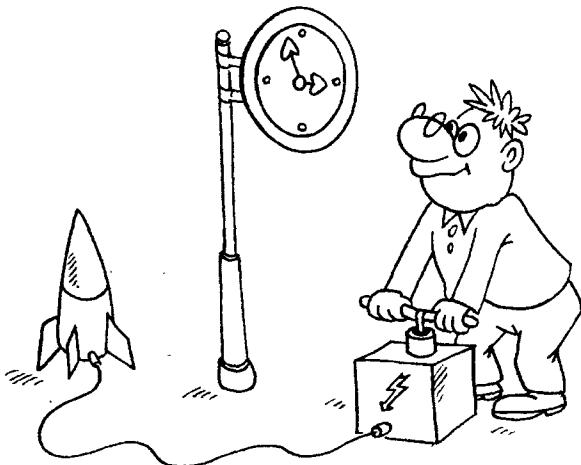
При кристаллизации из ацетона выделяют два продукта: при медленном охлаждении *b*-форму, а при быстром *a*-модификацию октогена.

Оказалось, что октоген также чувствителен к механическому воздействию, хотя несколько менее восприимчив, чем гексоген. Его детонация в копре №2 происходит при высоте поднятия 92–100 мм и от трения под маятником без кварцевого песка 186–220 МПа.

Октоген отличается высокой термостойкостью: температура его воспламенения ~330–337°C; температуру 200°C он выдерживает более 8 часов, 205°C – 4 часа 30 минут, а 220°C – 2 часа.

Он развивает колосальную теплоту взрыва до 5460 кДж/кг при плотности 1,8, а по силе фугасного действия лишь немного уступает гексогену (работоспособность в бомбе Трауцля 415 мл). Октоген является одним из наиболее «крутых» бризантных ВВ: максимальная скорость его детонации достигает рекордной величины 9,12 км/с,  $V_o$  782 л/кг.

Во флегматизированном виде и в смесях с легкоплавким тротилом (**октол**) октоген применяется для снаряжения боеприпасов, детонационных шнурков, прострела высокотемпературных нефтяных скважин (режим до 210°C), приготовления ракетного топлива, дробления слитков и даже при разгрузке доменных печей.



Он также не уступает гексогену по токсичности и успешно поражает ЦНС и кроветворную систему.

Из сухого спирта несложно приготовить ещё несколько менее знаменитых, но весьма полезных ВВ: **ММАН** (монометиламина нитрат), **ЦТМТНА** (циклотриметилентринитрозоамин) и **ДНПМТА**.

 ✓ **ДНПМТА** (*N,N'*-Динитрозопентаметилентетрамин) – белое кристаллическое вещество, растворимое в спиртах, бензоле и горячей воде. При 150–180°C детонирует с не приятным запахом. Взрывается от удара. Стабилизируют минеральными маслами. Получают взаимодействием гексаметилентетрамина с азотной кислотой в присутствии нитрита натрия. Применяют как парообразователь в производстве каучуков. Обладает невысоким фугасным действием. В качестве ВВ самостоятельно используется весьма ограничено и не только из-за запаха.

Если Вам понадобится ДНПМТА для производства каучука, знайте, что готовится он очень просто. Раствор, содержащий 2,8 г



уротропина в 5 мл воды подкисляют несколькими каплями уксусной кислоты до  $pH \sim 3$ . Осторожно! В более кислой среде или при замене кислоты на более сильную возможно образование в ходе дальнейшей реакции наряду с искомым продуктом ЦТМТНА (циклотриметилентринитрозоамина).



Параллельно в 12 мл воды растворяют 8 г нитрита натрия.

Оба состава охлаждают ниже 8°C и сливают вместе. Выделение ДНПМТА происходит при  $pH$  раствора в пределах 4,5–4,6.

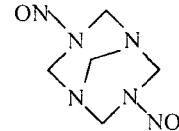


Выпавший белый кристаллический осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и слегка ацетоном. Сушат конечный продукт при температуре не превышающей 50°C.



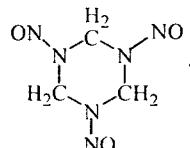
Если несколько кристалликов готового продукта стукнуть молотком на металлической поверхности, раздается громкий выстрел. При этом отвратительный запах подскажет Вам, что Вы действительно получили то, что хотели.

Из тех же продуктов, слегка видоизменив условия, получается **циклотриметилентринитрозоамин** (ЦТМТНА). Это мощнейшее ВВ по детонационным характеристикам превосходит тротил, одна-



ко имеет один существенный недостаток – низкую химическую устойчивость.

- ✓ Циклотриметилентринитрозоамин (ЦТМТНА) – жёлтое кристаллическое вещество с  $t_{\text{пл.}}$  105°C. Растворим в ацетоне, плохо растворим в метаноле, не растворим в воде. Очень чувствителен к действию света (особенно УФ спектра), резко снижающего его устойчивость. ПереクリSTALLИзованный продукт более стабилен. Бризантное ВВ, чувствительное к удару и нагреванию. Сырьё для производства гексогена.



 Получают ЦТМТНА одновременным сливанием трёх охлажённых (0-5°C) растворов: 4 г уротропина в 6 мл воды, 12 г нитрита натрия в 16 мл воды и 10 мл 50% серной кислоты. При этом значение pH реакционной массы находится в пределах  $\sim 1,0$ . В менее кислой среде направление реакции смещается в сторону образования сопутствующего ДНПМТА. Выпавший вскоре жёлтый осадок отфильтровывают, промывают содовым раствором и водой до нейтральной реакции, сушат.

Вместо серной кислоты можно использовать разбавленную азотную так, чтобы рабочий раствор имел  $pH \sim 1$ . Молярное соотношение уротропина с нитритом натрия в этом случае снижают до 1:5 или в весовом выражении в нашем случае на 4 г уротропина добавляют 10 г нитрита натрия.

Для повышения стойкости при хранении конечный продукт кристаллизуют из ацетона или метанола.

В промышленности для получения ЦТМТНА часто используют водные растворы формалина и аммиака, к которым добавляют нитрит натрия.

Установлено, что обработка ЦТМТНА концентрированной азотной кислотой приводит к образованию гексогена.

Всё из того же уротропина можно получить ещё одно интересное взрывчатое вещество – **монометиламина нитрат (ММАН)**. Этот аминный компонент широко применяется в органическом синтезе, в том числе в производстве многочисленных лекарств. В отличие от вышеописанных соединений заставить его детонировать с помощью молотка дело неблагодарное. Чтобы завести такое веще-

ство, понадобится не менее 2 г ГМТД. Вместе с тем, монометиламина нитрат используют при компоновке недорогих промышленных ВВ типа **астралитов**. Скорость детонации этой соли достигает 6,1 км/с при относительной плотности 1,2, а в композициях с гидразин-гидратом до 8 км/с.



✓ **Монометиламина нитрат (ММАН)  $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HNO}_3$**  – белый очень гигроскопичный порошок, расплывающийся на воздухе. Хорошо растворим в воде, ограничено в спирте, не растворим в ацетоне. Хранят в закупоренном виде. Взрывается при действии детонатора.

Метод получения ММАН из сухого спирта далеко не самый экономичный, но зато вполне доступный. В 50 мл 15% соляной ки-



*слоты при помешивании растворяют 7 г гексаметилентетрацина и переносят колбу с содержимым на водяную баню. Эту процедуру проводят под тягой, упаривая как можно больше жидкости. Выпавшие при охлаждении кристаллы монометиламина хлорида отделяют, переносят в колбу с 50 мл ацетона, тщательно перемешивают, фильтруют, сушат в выпарительной чашке на водяной бане и сохраняют в герметичной ёмкости до второго этапа.*



5 г полученного гидрохлорида монометиламина растворяют в 10 мл воды и вливают в раствор 12 г нитрата свинца в 50 мл воды. Выпадает белый непрозрачный хлопьевидный осадок хлорида свинца. Его отделяют фильтрованием и отбрасывают. Фильтрат выпаривают до появления кристаллов, затем охлаждают его до 0-5°C, отфильтровывают осадок, промывают продукт ацетоном и сушат при температуре 50-60°C. Хранят готовый ММАН в закупоренной таре.

## 7.2. Воскрешение парафиновых мертвецов

Сравнительно не так давно в XIX в. до 70% парафиновых углеводородов, выделяемых при перегонке нефти, выбрасывалось из-за химической инертности. Их даже называли «химическими мертвецами» пока за «воскрешение» не взялись немецкие химики Герман Кольбе (1818-1884), Виктор Мейер (1848-1897) и наш со-

отечественник Михаил Иванович Коновалов (1858-1906), разработавшие методы нитрования этих веществ.

Некоторые нитроуглеводороды нашли применение в качестве компонентов топлива ракет и промышленных ВВ. Особого внимания в этой группе заслуживают нитропроизводные метана.

Современные технологии синтеза нитропарафинов включают обработку попутных газов нефтепереработки разведенной азотной кислотой при температуре около 450°C и давлении 1,0 МПа с последующей ректификацией.

**Нитрометан** получают деструктивным нитрованием пропана парами концентрированной азотной кислоты. Однако его можно синтезировать и в более мягких лабораторных условиях.



На ледяной бане к 5 г хлоруксусной кислоты добавляют 10 г тощего льда и по частям при помешивании всыпают 5 г пищевой соды. По окончании всепенивания добавляют раствор 10 г нитрата натрия в 12 мл воды. Эту гомогенную смесь перегоняют, нагревая на масляной бане. При этом реакционная масса чернеет и сильно пенится. Нитрометан отгоняется вместе с водой, которую отделяют в конце на делильной воронке. Нитрометан сушат над безводным хлоридом кальция и при желании перегоняют повторно.



|| **Нитрометан**  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  - бесцветная подвижная жидкость;  $d = 1,132$ ;  $t_{\text{пл}} - 29^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 101^\circ\text{C}$ ; растворим в этаноле, эфире и воде (9%<sup>20</sup>); впитывает до 2,2% воды. Взрывоопасен. Широко применяется в промышленных взрывчатых композициях.

Продукт обладает низкой чувствительностью к удару, детонирует от взрыва тротила массой более 3 г. Скорость детонации нитрометана до 6,5 км/с, бризантность в teste «обжимания» 15 мм от шашки тетрила массой 5 г. По силе фугасного действия он в 1,44 раза превосходит тротил. Критический диаметр его детонации в стальной трубе 8-10 мм. По энергетическим характеристикам нитрометан близок к гексогену.

Нитрометан успешно используют в нефтедобывающей промышленности для внутристекловых взрывных работ. Он имеет ряд несомненных достоинств: обладает хорошей текучестью даже при минусовых температурах, мало растворяется и практически не смешивается с водой, что даёт возможность применять его на обвод-

нённых участках. Кроме того, он тяжелее воды, что позволяет заряжать скважины даже через слой воды.

Нитрометан обладает высокой концентрацией энергии и эффективностью взрыва. Его немаловажным преимуществом является весьма низкая токсичность, которая не превышает показатели бензина.

Это жидкое ВВ растворяет многие нитросоединения, которые используются в качестве его загустителей (тетрил 40%, сост. 349; тротил 30%, сост. 350; гексоген 3%, сост. 351; табл. 20). Критический слой устойчивой детонации таких «растворов» составляет всего 0,5-1 мм.

**Таблица 20. Жидкие ВВ**

%	№	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358
		Нитронапафиновые (нитрометановые) ВВ									
Калия нитрат						63					
Аммония нитрат					67						
Нитрометан	60	70	97	33	36	75					
Нитроформ							90				
Тетранитрометан								70	60,2	88	
Тротил		30							39,8		
Тетрил	40										
Гексоген			3								
Диоксид азота								30			
Алюминиевая пудра						25					
Керосин							10			12	
%	№	359	360	361	362	363	364	365	366	367	
		ВВ Шпренгеля						ВВ Тюрпена			
%	Оксонит	Гельфит	Геллит					Панклас- тил №1	Анилит		
		42	72	64	46	57	84				
Азотная кислота конц.		28	18						30		
Мононитробензол				18							
Мононитроксилол					54					48,4	
Тротил											
Пикриновая кислота	58										
Диоксид азота								64	70	51,6	
Алюминиевая пудра					40						
Керосин						16					
Сероуглерод								36			
Полиакриламид					3						

Кислородный баланс взрывного разложения нитрометана стремится к идеальному (- 0,393%). Вместе с тем, введение аммиачной селитры в состав нитропарафиновых эвтектических смесей позволяет значительно повысить их фугасные свойства и экономичность взрывных работ.

Так, стехиометрическая смесь нитрометана с аммиачной селитрой (33:67, сост. 352) на 12% эффективнее аналогичной тротиловой (22:78, сост. 180). Обычно, такие взрывчатые смеси готовят на месте применения, пропитывая селитру в шпуре.

Очень эффективны пластичные высокостойчивые ВВ на основе загущённого нитрометана и мелкодисперсной аммиачной селитры, которые по мощности не уступают динамитам, но имеют массу преимуществ: высокую морозоустойчивость, низкую механическую чувствительность, себестоимость и токсичность. Объёмная энергия их взрыва достигает 7560 кДж/л, бризантность в teste «обжимания» 14-19 мм, скорость детонации до 5,8 км/с, работоспособность в бомбе Трауцля до 490 мл (т. е. на уровне ТЭНа и гексогена, в 1,7 раза выше тротила).

В состав многих простейших ВВ типа **ингалитов** и **гранулитов** нитрометан добавляют в качестве сенсибилизатора, повышающего восприимчивость к импульсу детонатора.

Введение в состав нитрометана алюминия (до 25%) позволяет увеличить объёмную энергию взрыва почти в 2 раза (до 9660 кДж/л), значительно превосходя по этим показателям аммонал, алюмотол, граммонал и акватол.

Для повышения физической стабильности подобных ВВ сгущают нитрометан либо вместо алюминиевой пудры применяют тонкую стружку, образующую жёсткий каркас. Если «работоспособность» свободного нитрометана находится на уровне аммонита БЖВ, его смеси с селитрой (36:63, сост. 353) даже несколько ниже, то композиция с алюминиевой пудрой (3:1, сост. 354) в 1,73 раза и дюоралевой стружкой (3:1) в 2,4 раза мощнее этого грозного аммонита.

Основным недостатком ВВ на основе нитрометана, пожалуй, является относительно высокая летучесть, токсичность паров, ограниченный срок хранения.

Окислительные и детонационные свойства нитропроизводных метана усиливаются с повышением содержания азота. Ещё в 1857 г. Леон Николаевич Шишков (1830-1909), ученик Дюма и Бунзена, изучая разложение производных гремучей и изоциануровой (фульминуровой) кислот, получил **нитроформ** и **тетранитрометан**.



*Нитроформ несложно синтезировать в лабораторных условиях при наличии тетранитрометана. Для этого 1 г гидроксида калия растворяют в смеси 5 г этанола и 2 г воды. К этому раствору при интенсивном перемешивании и температуре ~30°C по каплям приливают 2 г тетранитрометана. Выпавшие жёлтые кристаллы **калийной соли тринитрометана** отфильтровывают и промывают холодной водой.*



*Водный раствор этого соединения с раствором нитрата или ацетата свинца образует осадок, очень взрывоопасный в сухом состоянии! Если же полученные кристаллы калийной соли тринитрометана небольшими порциями при перемешивании присыпать к 10 г 80% серной кислоты, то они обесцвечиваются. Нитроформ выделяют при температуре ниже 25°C в виде кристаллического осадка, который промывают холодной водой. Выше этой температуры он переходит в маслянистую жидкость.*



*Водный раствор этого соединения с раствором нитрата или ацетата свинца образует осадок, очень взрывоопасный в сухом состоянии! Если же полученные кристаллы калийной соли тринитрометана небольшими порциями при перемешивании присыпать к 10 г 80% серной кислоты, то они обесцвечиваются. Нитроформ выделяют при температуре ниже 25°C в виде кристаллического осадка, который промывают холодной водой. Выше этой температуры он переходит в маслянистую жидкость.*

✓ **Динитрометан**  $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$  – желтоватая жидкость;  $t_{\text{пп}}=15^\circ\text{C}$ ; выше  $100^\circ\text{C}$  и ударе взрывается; растворим в эфире, этаноле и даже воде. Применяется для изготовления ВВ.

✓ **Нитроформ (тринитрометан)**  $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$  – бесцветные моноклинные кристаллы;  $d^{20}=1,479$ ;  $t_{\text{пп}}=25^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}}=45-47^\circ\text{C}$  при 22 мм рт. ст.; смешивается с водой и органическими растворителями. Взрывается при нагревании, ударе и трении. Получают деструктивным нитрованием ацетилена азотной кислотой в присутствии солей ртути. Ядовит (окисляет гемоглобин крови до метгемоглобина). Сильная кислота ( $K = 6,8 \cdot 10^{-1}$ ). Сои тяжёлых металлов очень взрывоопасны. Используется в производстве ВВ, например, в смесях с углеводородами (сост. 355).

✓ **Тетранитрометан**  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  – бесцветная маслянистая жидкость с резким запахом;  $t_{\text{пп}}=14^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}}=125^\circ\text{C}$  и  $34^\circ\text{C}$  при 20 мм рт. ст.;  $d=1,65$ . Растворим в обычных органических растворителях; не растворим в воде. В водно-щелочной среде медленно разлагается. Сильный окислитель и нитрующий агент. Малочувствителен к механическим воздействиям. Применяется в качестве ракетного топлива, а также для изготовления жидких и пластичных ВВ.

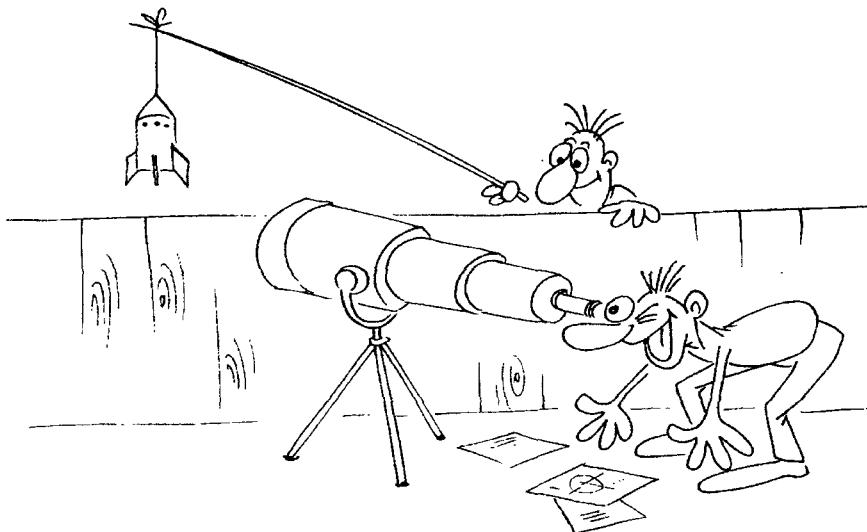


Чтобы получить тетранитрометан, не обязательно обрабатывать ацетилен окислами азота в присутствии солей ртути.

**⚠ Достаточно смесь уксусного ангидрида с концентрированной азотной кислотой (5:3) оставить при комнатной температуре на неделю:**

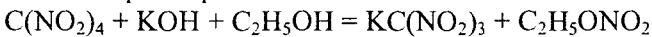


Тетранитрометан в смеси с двуокисью азота (7:3,  $t_{\text{пл}} -30^\circ\text{C}$ ; сост. 356) используют как высокоэффективный окислитель для жидкотопливных ракет.



Скорость детонации тетранитрометана в стальной трубе составляет 6,4 км/с, теплота его взрыва 6300 кДж/кг, а объём выделяемых газов 670 л/кг.

Следует иметь в виду, что в спирто-щелочной среде взрывчатые свойства тетранитрометана возрастают за счёт образования взрывчатых солей тринитрометана:



Добавление тетранитрометана к тротилу (3:2, сост. 357) позволяет поднять теплоту взрыва такой смеси до 7180 кДж/кг и увеличить её работоспособность в 1,61 раза.

Стехиометрическая смесь тетранитрометана с нитробензолом по мощности взрыва превосходит тринитроглицерин.

Взрывчатые жидкости на основе тетранитрометана с алифатическими и ароматическими углеводородами также отличаются высокой детонационной способностью. Например, критический диаметр устойчивого взрыва эквимолярной смеси тетранитрометана с керосином (сост. 358) составляет всего 1,2 мм, а скорость детонации достигает 8,5 км/с, что позволяет использовать её в технологиях взрывного бурения и для контурных взрывов ограниченных объёмов. По сравнению с мононитрометановыми ВВ они отличаются более высокой физической стабильностью и внушительными бризантными характеристиками.

Перспективной является разработка современных ВВ на основе полинитропроизводных метана.

Также незаурядными детонационными свойствами обладают близкие по строению нитропроизводные других олефинов. Некоторые из них применяются в качестве ракетного топлива. Стехиометрические смеси нитроэтана или нитропропана с аммиачной селитрой по сравнению с аналогичными взрывчатыми композициями нитрометана более стабильны, правда, их энергетические показатели на 15-18% ниже.



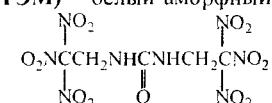
- ✓ **Нитроэтан**  $C_2H_5NO_2$  – бесцветная жидкость;  $d^{20} = 1,05$ ;  $t_{пл} -90^{\circ}C$ ;  $t_{кип} 114^{\circ}C$ ; смешивается с большинством органических растворителей; растворим в воде (4,5%). Взрывается от капсюля-детонатора.
- ✓ **Гексанитроэтан**  $(NO_2)_3CC(NO_2)_3$  – воскообразное кристаллическое вещество;  $d^{20} = 2,25$ ;  $t_{разл.} 150^{\circ}C$ . Применяется в качестве окислителя в смесевых видах твёрдого ракетного топлива (например, сост. 1678, EREC.)
- ✓ **1-Нитропропан**  $CH_3CH_2CH_2NO_2$  – бесцветная жидкость;  $d^{20} = 1,00$ ;  $t_{пл} -104^{\circ}C$ ;  $t_{кип} 131^{\circ}C$ ; смешивается с органическими растворителями; ограничено растворим в воде. Детонирует при нагревании и ударе. Компонент ракетного топлива. По детонационным характеристикам уступает нитрометану.
- ✓ **2-Нитропропан**  $(CH_3)_2CHNO_2$  – бесцветная жидкость;  $d^{20} = 0,988$ ;  $t_{пл} -91^{\circ}C$ ;  $t_{кип} 120^{\circ}C$ . Взрывчатое вещество по свойствам близкое к 1-нитропропану. Компонент ракетного топлива.
- ✓ **Тринитроацетонитрил**  $(NO_2)_3CCN$  (**тринитроэтаннитрил**) – желтоватое кристаллическое вещество;  $t_{пл} 41,5^{\circ}C$ ; растворим в эфире; разлагается водой и этанолом. При ударе и нагревании выше  $220^{\circ}C$  детонирует.



Взаимодействием нитроформа с диметилмочевиной удалось синтезировать с высоким выходом (95%) очень важное взрывчатое соединение замещённой гексанитромочевины – **БТЭМ**. Скорость его детонации достигает 8,0 км/с. Обжатие свинцовых столбиков высотой 60 мм, диаметром 40 мм стандартным зарядом составляет 26 мм. Расширение в свинцовой бомбе Трауцля – 465 мм. При этом вещество имеет идеальный кислородный баланс (0%). Чувствительность БТЭМ к удару находится на уровне гексогена и составляет 50–60% при падении груза массой 2 кг с высоты 30 см. Реакция его взрывного разложения имеет вид:



**N',N'-дис-(β,β,β-тринитроэтил)мочевина (БТЭМ)** – белый аморфный порошок. Не растворим в четырёххлористом углероде; плохо растворим в воде (0,008%<sup>25</sup>), бензоле, диоксане и хлороформе; растворим в ацетоне (17,5%<sup>25</sup>). Получают взаимодействием водного раствора тринитроэтилового спирта с насыщенным раствором мочевины.



## Глава 8. Проще некуда. Жидкие ВВ

### 8.1. *Пот самый Шпренгель*

**В** XIX в., пожалуй, мало что так отвлекало химиков от работы, как постоянные открытия. Вот и англичанин Г. Шпренгель в 70-е годы предложил в качестве жидких ВВ смеси концентрированной азотной кислоты с углеводородами или ароматическими нитро-производными.

В числе наиболее легендарных веществ **Шпренгеля оксонит**, смесь пикриновой и азотной кислоты (58:42, сост. 359), и **гельгофит**, содержащий мононитробензол и азотную кислоту (28:72, сост. 360) на кизельгуром наполнителе.

Эти ВВ не уступают по силе взрыва динамитам, причём, активность недорогого гельгофита даже несколько выше.

В «империалистическую» для снаряжения французских авиабомб применялся **геллит**, смесь мононитробензола и нитроксиола с 94% азотной кислотой (18:18:64, сост. 361). Скорость его детонации достигает 6,7 км/с.

Введение такого сильного окислителя, как азотная кислота, в смеси с тротилом (54:46, сост. 362) позволяет выровнять кислородный баланс его взрывного разложения и повысить эффективность детонации почти в 1,5 раза.

Практическое использование этих составов ограничено летучестью азотной кислоты и её высокой агрессивностью, поэтому современные варианты подобных ВВ включают её желатинизацию.

Весьма доступными являются гели азотной кислоты с ферросплавами, полимеризованные полиакриловой кислотой либо её амидом, теплота взрыва которых в пределах 8400-9250 кДж/кг или 12500-13800 кДж/л.

Рекордной величины достигает теплота взрыва желатинизированной азотной кислоты с алюминиевой пудрой (11750 кДж/кг, сост. 363).

В качестве наиболее ходовых контейнеров для жидких ВВ одно время использовали искусственный кремнезём. Для этого гильзу с несколькими каплями жидкого стекла (силикатного клея) прокаливали на огне. Образующийся белый пористый кремнезём пропитывали одним из составов Шпренгеля, к примеру, смесью керосина с азотной кислотой крепостью не ниже 98% (1:5, сост. 364). Этот мощный состав устойчиво детонирует от капсюля. При его использовании дело остаётся за малым: приобрести собственный карьер.

## 8.2. С подачи Тюрпена

**Ж**идкие ВВ на основе двуокиси азота ещё в 1878 г. предложил французский изобретатель Е. Тюрпен (табл. 20). Разработанные им **паикластиты** представляли смеси на базе этого окислителя с горючими жидкостями: нитробензолом, нитротолуолом, сероуглеродом, нефтью и др., часто с добавлением сорбента, и готовились перед применением.

Так, в конце XIX в. для взрывных работ в ограниченных количествах применялась жидкость, содержащая 36% сероуглерода и 64% двуокиси азота (сост. 365), температура взрыва которой достигала 3354°C, а сила детонации не уступала динамиту №1 (при  $V_o = 460$  л/кг).

В первую мировую войну панкластиты использовались для снаряжения авиабомб и снарядов, хотя технология их производства была весьма затруднительна. Из **ВВ Тюрпена** с этой целью чаще применяли анилит, жидкую смесь двуокиси азота с нитробензолом (7:3, сост. 366), по силе взрыва сопоставимую с «гремучим студнем».

С временем прижились более высокоплавкие составы, содержащие парафин.

С 50-х годов XX в. панкластиты на основе жидких углеводородов (в том числе керосина и дизельного топлива) претерпевают второе рождение. Благодаря малому критическому диаметру (1,0-1,5 мм) и потрясающим детонационным свойствам они и сегодня используются для взрывного бурения.

Двуокись азота активно применяется в качестве окислителя в жидкотопливных ракетах.

Смесь двуокиси азота с тротилом (51,6:48,4, сост. 367) достигает рекордной теплоты взрыва 7390 кДж/кг и становится эффективнее последнего в 1,66 раза, что позволяет применять её для контурных взрывов.

Широкое использование панкластитов ограничено их низкой живучестью вследствие быстрого испарения двуокиси азота ( $t_{\text{кип}} 21^{\circ}\text{C}$ ) и удушливым действием. В этом плане близкие к ним по составу ВВ Шпренгеля имеют некоторое преимущество.

## Глава 9. Гремучие соли Аммиона

### 9.1. По следам серебряного зеркала

**К**то бы мог подумать, что производство ёлочных игрушек является таким взрывоопасным. Угрозу представляет используемый для нанесения «серебряного зеркала» раствор оксида серебра в аммиаке. Дело в том, что взрывчатыми свойствами обладают многие аммиачные комплексы металлов:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  и др. Не зря до XIX в. такие вещества называли «гремучими», например, гремучее золото  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  и серебро  $\text{Ag}_2\text{O}_n \cdot \text{NH}_3$ . Со временем этот термин закрепился за фульминатом ртути.

Эти взрывчатые вещества элементарно образуются растворением солей, гидроксидов или оксидов металлов в аммиаке.

Так, тетрамминокупронитрат  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  («медио-аммонийный нитрат») – сине-фиолетовый мелкокристаллический продукт. Он мало чувствителен к удару, однако мощно детонирует при действии гремучерутного капсюля. Температура его взрыва настолько низкая, что известны попытки использования этого продукта в качестве антигризунного ВВ. Температура взрыва кристаллогидратов этой соли ещё ниже, и всё же её применение ограничено выделением токсичной окиси меди. Аналогичный хлорат тетрамината меди (II) инициирующее ВВ, детонирующее при ударе и в со-прикосновении с огнём.

Некоторые соединения этой группы применяются в качестве аналитических реагентов, например, **медио-аммиачный реактив Швейцера**  $\text{CuO}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y$  для обнаружения целлюлозы. Его используют только в растворе, потому, что в сухом виде это уже готовое взрывчатое вещество. Получают его растворением свежесаженного гидроксида меди (II) в 25% водном аммиаке.

При действии детонатора можно взорвать светло-голубые кристаллы **аммиакатов никеля**, в частности, его перхлорат  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ .

**Аммиакаты серебра**  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]\text{OH}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  и **ртути (II)**  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})$  можно получить растворением соответствующих оксидов в избытке водного аммиака. Они значительно менее устойчивы и их длительное хранение в растворе приводит к выделению очень чувствительных взрывчатых осадков, к примеру, нитридов с которыми мы ещё встретимся в дальнейшем.



Если Вы не спешите, можете убедиться в этом сами. Это очень «сленивый» синтез: 1 г оксида ртути (II)  $\text{HgO}$  заливают 10 мл 25% аммиака, а через две недели очень осторожно (!) сливают большую часть надосадочной жидкости и отделяют образующийся сверхвзрывчатый продукт (разумеется, если повезёт):



Для приготовления столь сурогого вещества можно воспользоваться ляписным карандашом, который продаётся в аптеке. Достаточно залить его раствором аммиака в из-

бытке, а остальное сделает время. Если не закрывать банку крышкой, то недели через две на её стенках образуется чёрно-бурая корка вещества (в основном нитрида серебра с примесью его имида) соскабливать которую даже не пытайтесь. Это вещество может взорваться уже при взбалтывании раствора.

Жёлтый мелкокристаллический порошок  $(\text{HOHg})_2\text{NH}_2\text{OH}$ , образуемый при обработке оксида ртути (II) эквимолярным количеством нашатырного спирта получил название «основание Э. Миллона». Он плохо растворим в воде, взрывоопасен, но с 1842 г. его разбавленный раствор применяется как реактив на фенолы и белки, содержащие тирозин. Количество пострадавших от него лаборантов нигде не приводится.

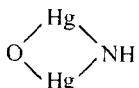
Нам же более интересен, получаемый на его основе, так называемый «имид оксидиртути»  $\text{OHg}_2\text{NH}$ , который легко детонирует при ударе и вполне подходит для инициирования других взрывчатых веществ. Высокая молекулярная масса этого продукта облегчает процесс передачи взрывного импульса.

**Имид оксидиртути** – коричневый, взрывающийся при ударе мелкокристаллический порошок. Получают дегидратацией основания Миллона щёлочью в атмосфере аммиака либо нагреванием до  $125^\circ\text{C}$  (только очень осторожно: выше  $130^\circ\text{C}$  имид детонирует!).

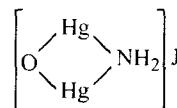
Широко применяемый в аналитической практике **реактив Несслера**  $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$  для обнаружения аммиака и гуанидина, также может стать причиной больших неприятностей. Дело в том, что в ходе этих реакций образуется красно-бурая соль состава  $\text{HOHgNH}_2\text{HgJ}$ , выпадающая в осадок. Так вот, в сухом виде при ударе или нагревании выше  $128^\circ\text{C}$  это вещество детонирует не хуже гремучей ртути.

 Для получения этой йодистой соли 1 г йодида калия растворяют в 10 мл воды, затем присыпают 1 г жёлтого порошка йодида ртути (II)  $\text{HgJ}_2$ , добиваются полного растворения при помешивании и приливают 1 мл 25% раствора аммиака. Выпавший красно-бурый осадок отфильтровывают, сушат при комнатной температуре. Полученный продукт хорошо растворяется в соляной кислоте или избытке йодида калия.





при дегидратации основания Миллона щёлочью в атмосфере аммиака либо нагреванием до  $125^\circ\text{C}$  (только очень осторожно: выше  $130^\circ\text{C}$  имид детонирует!).



В сухом виде он требует очень осторожного обращения как любой капсюльный состав (!).

## 9.2. Вот так «тяжёлые нитриды»

**К**ак справедливо отмечают иностранные дипломаты, что русскому хорошо, то кое-кому не очень. В химии тоже самое. Так, при полной замене атомов водорода в аммиаке образуются **нитриды**. В основном это очень стабильные соединения, но только не с тяжёлыми металлами да ещё с переменной валентностью. Такие вещества очень взрывоопасны.

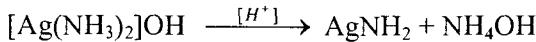
Например, **нитрид ртути (II)**  $Hg_3N_2$  («азотистая ртуть») – коричневый мелкокристаллический порошок, растворимый в водном аммиаке и растворах солей аммония; реагирует с кислотами и водой. Продукт очень взрывоопасен при нагревании или механическом воздействии. Его получают, осаждая спиртами из аммиакатов ртути.

При добавлении ацетона или этанола аммиачный раствор оксида серебра приобретает коричневую окраску из-за образования взрывчатого **нитрида серебра**  $Ag_3N$ . Однако на этом реакция не заканчивается и постепенно из раствора выпадает чёрный, чрезвычайно взрывчатый даже во влажном состоянии осадок, которому приписывают строение **имида серебра**  $Ag_2NH$ .

Белый, чернеющий на свету, взрывчатый осадок **амида серебра**  $AgNH_2$  несложно получить обработкой аммиачного раствора окиси



серебра амидом калия или осторожным (!) упариванием в присутствии концентрированной серной кислоты:



Продукт самодetonирует (!) при высушивании, хотя фугасное действие его оставляет желать лучшего.

Действием аммиака на водную суспензию окиси золота  $\text{Au}_2\text{O}$  можно получить **комплексный нитрид золота** состава  $\text{Au}_3\text{N}\cdot\text{NH}_3$ , а при его промывке разбавленными кислотами соответствующий гидрат  $\text{Au}_3\text{N}(\text{H}_2\text{O})_n$ , которые в сухом виде очень взрывоопасны.

Обработкой аммиаком соединений трёхвалентного золота образуется «гремучее золото» — грязно-жёлтый осадок крайне взрывчатый в сухом состоянии.

### 9.3. Жизнь моя, иль ты приснилась мне

**Е**щё более убедительными взрывчатыми свойствами обладают нитриды элементов шестой группы таблицы Д. И. Менделеева: серы, селена и теллура.

Важнейшим из них является так называемая «азотистая сера» (или в более древней интерпретации «сернистый азот»)  $\text{S}_4\text{N}_4$ . Этот продукт с высоким выходом образуется при взаимодействии серы с жидким аммиаком в присутствии солей тяжёлых металлов с последующей кристаллизацией из бензола.

По чувствительности к удару сернистый азот подобен гремучей ртути, хотя и несколько уступает ей. Кроме того, он весьма устойчив при хранении, особенно в отсутствии влаги. В своё время сернистый азот даже применялся в качестве детонатора, однако это ВВ развивает сравнительно невысокое давление взрыва, что сыграло не в его пользу.

Оранжево-красный азотистый селен  $\text{Se}_4\text{N}_4$  и жёлтый азотистый теллур  $\text{Te}_3\text{N}_4$  ещё более взрывчаты, поэтому практического применения не находят.



✓ Азотистая сера (сернистый азот)  $\text{S}_4\text{N}_4$  — оранжево-красные многогранники;  $d = 2,22$ ;  $t_{\text{пл}} 179^\circ\text{C}$ ; не растворяется в воде, но медленно реагирует с ней, выделяя аммиак; растворяется в сероуглероде, хлороформе и бензоле; слабо растворяется в этаноле и эфире. Выше точки плавления и при ударе детонирует.

-  ✓ **Нитрид серы** димерной формулы  $S_2N_2$  – бесцветное вещество с запахом йода, легко взрывается при растирании, ударе либо нагревании до 30°C; при длительном хранении переходит в  $S_4N_4$  или полимерный золотисто-жёлтый продукт, с металлическим блеском, взрывающийся от капсюля-детонатора.
- ✓ **Нитрид состава**  $S_4N_2$  – тёмно-красное мелокристаллическое вещество с резким запахом;  $t_{\text{пп}}$  23°C; не растворяется в воде; при нагревании до 100°C детонирует.
- ✓ **Азотистый селен**  $Se_4N_4$  – оранжево-жёлтый либо оранжево-красный аморфный порошок не растворимый в воде, этаноле и эфире; слабо растворимый в сероуглероде и уксусной кислоте. Эндотермичное, в высшей степени взрывчатое соединение. Детонирует при лёгком механическом воздействии или нагревании выше 160°C.

## 9.4. Недотрога с патологическим чувством юмора

 К отите раз и навсегда избавиться от домашних мух и тараканов, а заодно и других непрошеных гостей? Приготовьте «недотрогу» – йодистый азот (трийодид азота)  $NJ_3$  и не забудьте ещё влажные (!) кристаллы замаскировать вареньем, хотя я бы к ним не прикасался даже ложкой. Это вещество настолько взрывоопасно, что мухи взрываются на нём уже на подлёте.

 Не зря в своё время для подтверждения гипотезы Абеля о «синхронных колебаниях ВВ» Шампион и Пелле смазывали влажным йодистым азотом струны контрабаса, а затем дистанционно взрывали подсохший продукт резонансным звуком второго контрабаса частотой не менее 60 Гц. Представляете, какой классный сюжет для детективного романа?



«Недотрога» готовится очень легко. *Многие великие химики прошли через эту процедуру, а некоторые даже в раннем детстве. Достаточно слить спиртовый раствор йода (жалательно покрепче) и нашатырный спирт, а выпавший вскоре чёрный осадок аккуратно отделить от жидкости и слегка смочить его ацетоном или спиртом, чтобы он быстрее высох. Если имеется возможность, воспользуйтесь кристаллическим йодом, только раздробите крупные кристаллы.*





Не забудьте вытряхнуть сырой осадок из стеклянной посуды (лучше на бетонный пол на лестничной площадке, тогда к Вашей квартире не смогут подойти беззвучно ни соседи, ни вредные насекомые). Чтобы не ремонтировать коридор и сохранить обувь, не пытайтесь приготовить более 1 г этого чудесного вещества!

Обычно, раствор аммиака, как более дешёвый компонент синтеза приливают в небольшом избытке, что увеличивает выход осадка. Правда, при этом образуется ещё более взрывчатый продукт – **аммиачная соль йодистого азота – йодазомид  $\text{N}_3\cdot\text{NH}_3$**  в виде тяжёлых ( $d = 3,5$ ) чёрных ромбических кристаллов с температурой детонации  $\sim 26^\circ\text{C}$ .



Имейте в виду, что при комнатной температуре высушенный йодистый азот порой взрывается самопроизвольно, а скорость его детонации настолько высока, что даже на металлической пластиине остаётся выбитым чёткий силуэт в форме выложенных кристаллов. Можете увековечить этим способом своё имя или сделать рекламный щит: «Кую силой интеллекта».



При взрывном разложении йодистого азота и его солей образуется свободный йод, который Вы быстро обнаружите по навязчиво-

му запаху больницы и внезапной ржавчине на полированных металлических поверхностях. Поэтому лучше не доводить до взрыва в собственной квартире, разве что Вы решили продезинфицировать её во время эпидемии гриппа.

Также следует знать, что йодистый азот не растворим в воде, однако растворяется в ней с разложением в присутствии тиосульфатов, тиоцианатов и цианидов; реагирует с водой при нагревании, причём, разложение его амиакатов протекает в холодной воде. Йодные пятна с пола легко убрать раствором фото-закрепителя.

В силу чрезвычайной механической чувствительности йодистый азот не нашёл практического применения ни в военном, ни в горном деле, но забывать о нём не следует.

При пропускании хлора через тёплый (но не выше 60°C!) концентрированный раствор нитрата или хлорида аммония формируются маслянистые капли, выпадающие на дно. Это и есть **хлористый азот** (знаменитая «жидкость Фарадея»). Обычно, он взрывается при нагревании выше 80°C, но может до этой температуры и не дотянуть.. Со своим первооткрывателем он обошёлся жестоко и оставил его без пальца и глаза. Не надейтесь, что Вы из другого десятка и не пытайтесь повторить этот синтез!



Иногда химики-камикадзе поступают по-другому и перед началом опыта все необходимые компоненты несколько часов выдерживают в холодильнике. К 30 мл охлаждённого отбеливателя «Белизна» дробно приливают 5 мл охлаждённой 70% уксусной эссенции. Затем к полученной смеси небольшими порциями добавляют охлаждённый раствор, содержащий 1 г нитрата аммония в 2 мл воды. Эту процедуру проводят под тягой, потому что рабочая жидкость издаёт жуткий запах!



При этом выделяется желто-оранжевая густая масса, оседающая на дно. Через час на досадочный раствор осторожно сливают, не затрагивая маслянистую жидкость! Для подавления запаха к отработанному фильтрату приливают фиксаж для чёрно-белой фотографии, содержащий тиосульфат натрия либо другой восстановитель, например, сульфит или сульфиド натрия. Осторожно! Для детонации полученного хлорида азота достаточно



колбу с этой жидкостью случайно уронить на пол, а тем более привязать к ней подожжённую петарду.

К сожалению, это очень нестойкое эндотермическое соединение (482 ккал/кг), столь легко детонирующее при трении, встряхивании, ударе или нагревании не находит достойного применения в современной технологии промышленных ВВ.

Правда, ещё столетие назад Томас (1899) предложил для горнодобытчиков специальные патроны, содержащие хлористый аммоний, в которых при электролизе образуются сжатые газообразные продукты и **хлористый азот**. Однако, в силу затруднений в эксплуатации и невысокого фугасного действия их использование было весьма ограничено.

-  ✓ **Хлористый азот**  $\text{NCl}_3$  (трихлорид азота) – жёлтая маслянистая жидкость;  $d = 1,653$ ;  $t_{\text{пл}} -27^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 71^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{взр}} \sim 85-95^\circ\text{C}$ ; реагирует с водой, растворяется в хлороформе, бензоле, сероуглероде и эфире. Очень взрывоопасен!
- ✓ **Бромистый азот**  $\text{NBr}_3$  (трибромид азота) образуется при взаимодействии водного аммиака с избытком брома (1:2,5). Детонирует при ударе и нагревании. Обработкой паров брома избытком аммиака под пониженным давлением и охлаждении получают красно-коричневый **бромизомид**  $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ , самодetonирующий даже при глубоком замораживании.

Продукты неполного галогенирования аммиака более стабильны, например, **хлорамины**  $\text{NH}_2\text{Cl}$  и  $\text{NHC}\text{l}_2$ , которые применяются для дезинфекции, можно взорвать только действием мощного капсюля-детонатора. А вот **фторимин**  $\text{NHF}_2$  ( $t_{\text{кип}} -23^\circ\text{C}$ ) способен разлагаться со взрывом при резком нагревании и даже встряске.

-  ✓ Соли аминохлортриоксида («перхлориламмина»)  $\text{H}_2\text{NCIO}_3$  устойчивы при обычных условиях хранения, но легко детонируют при нагревании и ударе.
- ✓ **Хлоримид *n*-хинона (n-бензохинонмонохлоримид)** – жёлтые кристаллы из лигроина;  $t_{\text{пл}} 84-85^\circ\text{C}$ ; растворим в воде, этаноле, эфире и хлороформе. Детонирует при ударе и нагревании.



## 9.5. Он выглядит так безобидно

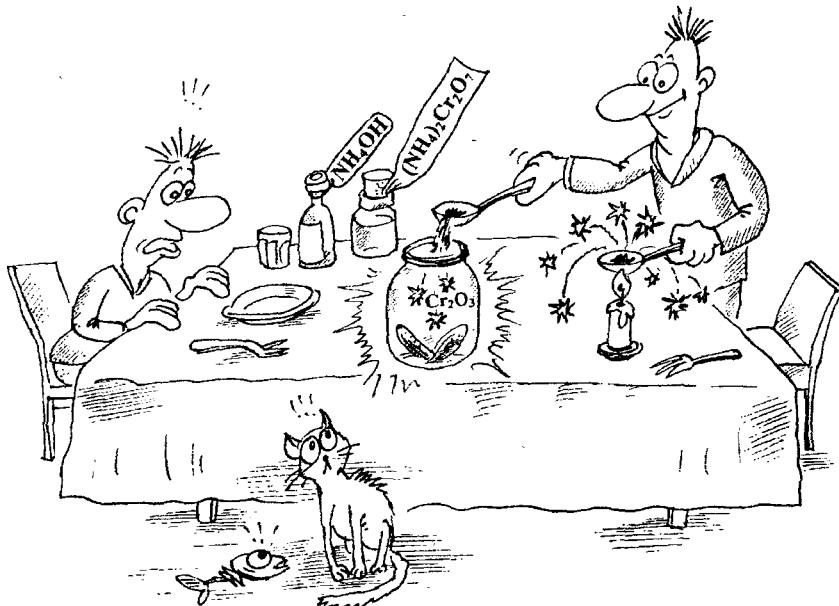
**И**нтересно отметить, что родоначальник этой группы взрывчатых веществ, **аммиак**, на воздухе практически не горит, хотя

его воздушные смеси (16-28%) взрывоопасны. В атмосфере же кислорода он энергично сгорает ярко-жёлтым пламенем – не зря в его названии сохранилось имя египетского бога солнца Амона.

Аммиак нашёл применение в качестве жидкого ракетного топлива в некоторых системах реактивных двигателей, развивая в токе кислорода (2:3) удельный импульс (отношение тяги к ежесекундному расходу топлива) до 255 секунд, превосходя по этому показателю даже кислородно-спиртовые смеси.

В атмосфере хлора аммиак самовоспламеняется.

Вооружившись столь глубокими познаниями можно устроить великолепный комнатный фейерверк перед гостями, не отходя от праздничного стола.



*В трёхлитровую банку, оставшуюся от съеденных огурцов, влейте столовую ложку нашатырного спирта, накройте крышкой, несколько раз встряхните и можете по частям присыпать ещё горячий зелёный порошок оксида хрома (III)  $Cr_2O_3$ , предварительно полученный разложением бихромата аммония  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ .*



*Для этого его нагревают в ложке над праздничной свечкой, попутно демонстрируя великолепный «комнатный вулкан».*

*Оранжевые кристаллы бихромата начинают вскипать, меняя цвет на зелёный, сильно увеличиваясь в объёме и выбрасывая раскалённые добела, но холодные искры. Активно выделяющийся азот замедляет их падение.*

*Оксид хрома в этой реакции выступает катализатором окисления аммиака и его мельчайшие кристаллики, высыпаемые в банку, красивоискрят в полумраке.*

С помощью излишка оксида хрома Вы сможете «на спор» поджечь оставшийся на столе сахар. В крайнем случае, используйте папиросный пепел: он тоже содержит катализатор горения – соли лития.

Хорошим катализатором окисления аммиака являются многие металлы, в том числе элементы платиновой подгруппы и даже обычное железо. Правда, чтобы и его заставить сверкать в банке, частички должны быть очень мелкими, например, подойдёт пылевидное «железо свежевосстановленное».

Аммиак входит в состав жидких взрывчатых веществ **астралитов** в виде смесей с нитратом или перхлоратом гидразина.

Некоторые жирные амины (структурные аналоги аммиака) обладают внушительными взрывчатыми свойствами. Так, описанный выше **ММАН  $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HNO}_3$  (монометиламина нитрат)** – мощное бризантное ВВ, не уступающее тротилу, которое широко применяют в композициях ракетного топлива.

При обработке раствора металлического натрия в жидким аммиаке избытком нитрита натрия образуется **гидроазотистая соль** состава  $\text{Na}_4\text{N}_2\text{O}_4$ , которая при нагревании выше 100°C или в присутствии влаги взрывается.

Ближайшее производное аммиака **гидроксиламин  $\text{NH}_2\text{OH}$**  ( $t_{\text{пл}} 33^\circ\text{C}$ ) при нагревании выше 100°C детонирует. Его моногидрат  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  более стабилен и в сочетании с дымящей азотной кислотой (4:1) даже применяется в качестве ракетного топлива.

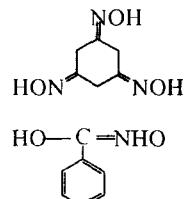
Смесь **нитрата гидроксиламина  $\text{NH}_3\text{OH}\cdot\text{NO}_3$**  с аммиаком – мощное «**жидкое ВВ**» типа **астралитов**, применяется в горном деле (сост. 368, табл. 21).

Взаимодействием гидроксиламина с азотистой кислотой получают очень взрывчатое белое кристаллическое вещество, легко детонирующее при ударе и резком перегреве. Это **азотноватистая**

**кислота  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ .** Она хорошо растворима в воде, спирте и эфире, а многие её соли, называемые «азотиоватистокислыми» или «гипонитритами» – отличные инициирующие ВВ, детонирующие при нагревании, ударе или трении.

Некоторые органические производные гидроксиламина (альдоксимы, кетоксимы, гидроксамовые кислоты и др.) также обладают взрывчатыми свойствами.

- ✓ **1,3,5-Циклогексантрионтиоксим** – белый кристаллический порошок, трудно растворимый в воде и этаноле, растворимый в хлороформе и уксусной кислоте. Взрывается при ударе или нагревании выше  $155^\circ\text{C}$ .
- ✓ **Бензгидроксамовая кислота** – ромбические кристаллы, растворимые в спирте, хуже в воде и эфире;  $t_{\text{пл}} 131\text{--}132^\circ\text{C}$ , при дальнейшем нагревании или при ударе детонирует.



## Глава 10. Эка невидаль Ваши гидразины

### 10.1. У нас *ещё в запасе 14 минут*

Ещё Вант-Гофф (1900) предположил, что вещества с повышенным содержанием азота, а тем более содержащие связи типа N-N, могут проявлять взрывчатые свойства, и не ошибся.

Наиболее важным продуктом частичного окисления аммиака является его димер – **гидразин**.

- ✓ **Гидразин  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  («диамид»)** – дымящая бесцветная жидкость;  $d = 1,004$ ;  $t_{\text{пл}} 1,5^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 113,5^\circ\text{C}$ . Растворим в воде, спиртах и аминах; не растворим в углеводородах; гигроскопичен; образует взрывоопасную смесь с воздухом; самовоспламеняется в контакте с асбестом, углем, оксидами меди, железа и ртути. Образует моногидрат ( $d = 1,03$ ,  $t_{\text{пл}} -51^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 118^\circ\text{C}$ ) и взрывчатые соли с кислотами.

Именно этот продукт стал основным видом горючего для жидкотопливных ракет. Гидразин энергично горит на воздухе. Сгорая в токе кислорода фиолетовым пламенем, он развивает удельный импульс до 270 секунд.

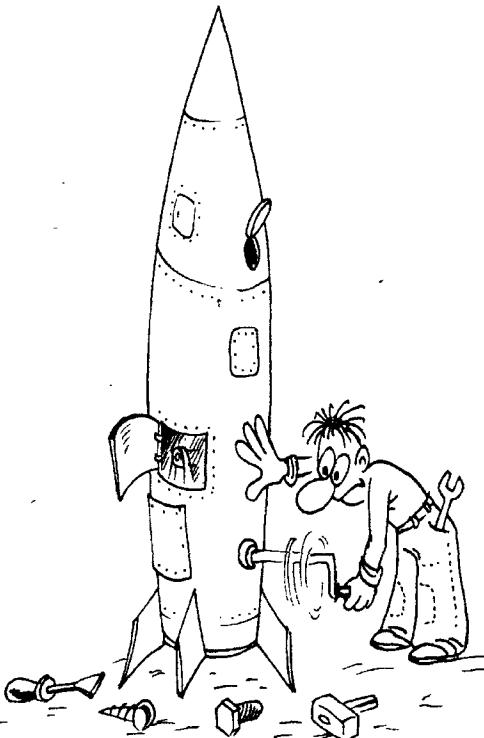
В числе наиболее применяемых компонентов отечественного реактивного топлива остаётся **диметилгидразин иесимметричный** ( $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$  ( $t_{\text{кип}} 63^\circ\text{C}$ , уд. импульс с  $\text{O}_2$  310 с)).

Частым фрагментом жидкого ракетного топлива иностранного производства является **N-нитрозодиметиламин** ( $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$ ), представляющий собой жёлтую жидкость ( $t_{\text{кип}} 151^{\circ}\text{C}$ ), растворимую в воде, спирте и эфире.

В качестве экзотического окислителя реактивного горючего с «повышенной тягой» в некоторых системах ракет используется **тетрафторгидразин**  $\text{N}_2\text{F}_4$ .

Кроме того, гидразин послужил основой целого класса жидких взрывчатых веществ **астралитов** (табл. 21). Обычно, для их приготовления используют моногидрат гидразина с аммиачной селитрой (сост. 369), а также его соли нитрат или перхлорат с аммиаком (сост. 370). Такие ВВ характеризуются высокими энергетическими параметрами, удобны в закладке и без труда готовятся на месте взрыва путём предварительного смешивания либо раздельной закладки в скважину.

**Астралиты** характеризуются низкой чувствительностью к механическим воздействиям, морозоустойчивостью до  $-40^{\circ}\text{C}$ , достаточно высокой плотностью ( $d = 1,3\text{-}1,4$ ) и скоростью детонации до 8 км/с. Объём продуктов взрыва достигает до 1000 л/кг, а объёмная энергия детонации составляет 5700 кДж/л. Таким образом, астралиты превосходят по взрывчатым свойствам многие «традиционные» ВВ, включая тротил и составы на его основе.



Главным недостатком этих ВВ является их невысокая физическая стабильность, связанная с постепенным испарением гидразин-гидрата, который к тому же поражает паренхиму лёгких.

**Таблица 21. ВВ на основе гидразинов**

№ %	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379
	Астралиты			Прочие ВВ								
Калия нитрат				40	40							
Калия хлорат								58				
Аммония нитрат	76					57	61				78	
Аммония перхлорат										18	68	
Гуанидина нитрат			79	49	50	43						
Тринитрорезорцин			20									
Нитрогуанидин							39					
Нитрозогуанидин								42				
Нитромочевина									82			
Карбогидразид										32	22	
Аммиак жидкий	19	6										
Гидроксиламина нитрат	81											
Гидразин-гидрат		24										
Гидразина нитрат			94									
Уголь древесный				11								
Сахароза						10						
Асбест				1								

Наличие гидразинового ( $>\text{N}-\text{N}<$ ) или нитраминового ( $>\text{N}-\text{NO}_2$ ) фрагмента в структуре органических соединений резко повышает их лабильность. Так, например, описанные выше **2,4-динитро-фенилгидразин**, **тетрил**, **тетранитроанилин**, **никрилгидразин**, **ДИНА**, **ЭДНА** – грозные взрывчатые вещества; **нитромочевина**, **производные гуанидина и карбогидразида** применяются в производстве современных ВВ, а также твёрдого ракетного топлива.

Ветераны ракетно-модельных кружков при домах пионеров, кому довелось разбирать заводской многоразовый ракетный двигатель (МРД), наверняка помнят спрессованные таблетки горючего, способные сгорать ярким пламенем. Так вот, чаще всего они на 80% состоят из нитрата гуанидина.

Двигатели типа английского «Джетекса», югославского «Тай-фуна» или чешского «Синджета» комплектовались смесью **азотно-**

**кислого гуанидина и триинитрорезорцина с добавлением асбестового волокна (79:20:1, сост. 371).**



Композиция нитрата гуанидина с порошкообразной сурьмой является сравнительно безопасной в ряду метательных взрывчатых веществ и иногда используется в ракетном моделировании.

На основе нитрата гуанидина известны некоторые составы пороха, включающие нитрат калия и древесный уголь или сахарозу (сост. 372, 373). Также он входит в композицию некоторых взрывчатых смесей (сост. 374).

**Нитрогуанидин**, полученный в своё время почти одновременно Пеллицари, Франшимоном и Тиле, для современной пиротехники представляет ещё больший интерес. Он и его нитрат являются компонентами нитроцеллюлозных порохов, различных ВВ (сост. 375) и твёрдого ракетного топлива.

Оригинальный метод лабораторного получения этого продукта сводится к термическому разложению роданида аммония, широко применяемого в фотографии. Образующийся роданид гуанидина переводят в нитрогуанидин действием нитрующей смеси.



*Нагревают в течение суток 20 г роданида аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  на масляной бане или сплаве Вуда (180–190°C) в толстостенной колбе с газоотводной трубкой, конец которой помещён в поглотительную склянку с водой. Выделяющиеся газообразные продукты ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$ ) можно дожигать в струе газовой горелки, для чего газоотводную трубку вводят в её основание. Учитывая сложности с дальнейшим измельчением плавленого продукта проще разложение роданида аммония проводить в фарфоровом тигле на открытом воздухе. Разложившийся плав (14,6 г) после остывания представляет собой светло-зелёную кристаллическую массу роданида гуанидина  $\text{NH}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HSCN}$ .*

*Плав измельчают, растирая в ступке, и по частям переносят в колбу со 150 мл концентрированной серной кислоты. Растворение соли протекает очень бурно с сильным разогреванием и выделением неприятного газа, окрашивающего окружающие предметы в интенсивно красный цвет.*



*Этим способом можно недурно покрасить забор на своей даче или автомобиль соседей, если ветер поменяет направление.*



*К ещё тёплому раствору, на поверхности которого плавают хлопья серы, приливают 120 мл концентрированной серной кислоты (желательно олеум, содержащий ~10 %  $\text{SO}_3$ ).*

*В охлаждённый сиропообразный раствор вливают 10 мл концентрированной азотной кислоты ( $d > 1,5$ ). Начинается сильное разогревание реакционной массы. Закипающий раствор срочно (!) выливают в ледяную воду (1:5). Нитрогуанидин выпадает в виде тонких длинных игл, подобно волокну стекловаты. Осадок отфильтровывают, промывают содовым раствором и сушат. При желании продукт кристаллизуют из спирта. Малое количество можно перекристаллизовать из горячей воды, при этом нитрогуанидин выпадает в виде прозрачных длинных иголок.*

Поверьте. На таком горючем Ваши ракеты побьют любые рекорды, если не взорвутся прямо на старте.

Чувствительность нитрозогуанидина к механическому воздействию значительно выше. Его применяют в капсюльных составах.



- ✓ **Гуанидина нитрат  $\text{NHC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$**  (карбамидина или иминомочевины нитрат) – бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде (15%<sup>20</sup>, 128%<sup>90</sup>);  $t_{\text{пл}}$  217°C;  $d = 1,44$ . Получают взаимодействием цианамида с аммиаком, с последующим переведением в нитрат. Применяется в качестве ВВ как в составе взрывчатых смесей, так и самостоятельно; компонент твёрдого ракетного топлива.
- ✓ **Гуанидина перхлорат  $\text{NHC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HClO}_4$**  – бесцветное кристаллическое вещество.  $t_{\text{пл}}$  248°C;  $d = 1,743$ . Растворим в воде, не растворим в хлороформе. Малочувствительное ВВ. Применяется для производства ракетного топлива и порохов.
- ✓ **Нитрогуанидин  $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NHNO}_2$**  ( $\alpha$ ) и  $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NNO}_2$  ( $\beta$ ) – бесцветное или жёлтое кристаллическое вещество.  $t_{\text{пл}}$  247°C с разложением. Почти не растворим в воде (0,27%<sup>20</sup>) и бензоле; плохо растворим в спиртах; растворим в ацетоне и водной щёдочи;  $\alpha$ -форму получают растворением нитрата гуанидина в серной кислоте,  $\beta$ -форму – нитрованием его сульфата. Получают дегидратацией нитрата гуанидина. В малом количестве энергично горит без детонации, мало чувствителен к удару, от капсюля взрывается. Компонент ВВ, нитроцеллюлозных порохов и твёрдого ракетного топлива.
- ✓ **Нитрозогуанидин  $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NHNO}$**  – светло-жёлтые кристаллы;  $t_{\text{пл}}$  161°C с разложением: не растворим в спирте и эфире, плохо растворим в воде. Получают восстановлением нитрогуанидина цинковой пылью в кислой среде. Очень взрывоопасен. Инициирующее ВВ для капсюлей.

Повышенными горючими и взрывчатыми свойствами также обладает **нитромочевина**. Она относительно устойчива при механическом воздействии, вместе с тем, скорость её детонации достигает 7,0 км/с. Для усиления бризантных свойств нитромочевины её применяют в комбинации с сильными окислителями, в частности, с нитратом аммония или его перхлоратом (сост. 377). Подобные пиротехнические композиции входят в состав некоторых видов ракетного горючего.

Пожалуй, главным недостатком нитромочевины является низкая устойчивость во влажной среде. В таком состоянии она начинает разлагаться уже при 60°C с выделением закиси азота.

В промышленности нитромочевину получают по методу Тиле и Лахмана. В лабораторном варианте этот синтез имеет следующий вид. Вначале получают мочевины нитрат. Следует иметь в виду, что эта соль может взрываться, а скорость её детонации (4,5 км/с) не уступает параметрам многих промышленных аммоналов.

**!** 5 г мочевины растворяют в 7 мл воды, смесь при этом сильно охлаждается. К ней осторожно приливают холодную (~5°C) азотную кислоту ( $d = 1,5$ ) так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше комнатной. Выпавший осадок **нитрата мочевины** отфильтровывают, промывают ацетоном и сушат в тёплом месте.

**!** 6 г полученного нитрата мочевины дробно растворяют в 9 мл концентрированной серной кислоты, охлаждённой до -5°C в ледяной бане. Через 5 минут после гомогенизации реакционную массу осторожно выливают в 50 мл ледяной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают содовым раствором, водой, спиртом и сушат. Для длительного хранения продукт кристаллизуют из этанола.

- ✓ **Нитромочевина**  $\text{H}_2\text{NCONHNO}_2$  – призмы из этанола; трудно растворима в воде и бензоле; легко растворима в эфире;  $t_{\text{пл}} 159^\circ\text{C}$  с разложением (выше детонирует). Гидролизуется водой. Получают взаимодействием нитрата мочевины с серной кислотой. Образует очень чувствительные к механическому воздействию соли с тяжёлыми металлами. Применяют для изготовления ВВ, порохов и ракетного топлива.
- ✓ **Карбогидразид**  $(\text{NH}_2\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (дигидразид угольной кислоты) – иглы из водного этанола;  $t_{\text{разл}} 152^\circ\text{C}$  (часто со взрывом); легко растворим в воде, спиртах и медицинском эфире. Взрыво- и пожароопасен. В смесях с нитратом и перхлоратом аммония применяют в бризантных композициях (сост. 378 и 379).

В самый разгар второй мировой войны (1942) химику Райту удалось синтезировать мощное бризантное ВВ – **ДИНА**, представляющее собой **диэтанолнитраминдинитрат**. Это вещество по силе взрыва не уступало гексогену, а его чувствительность к трению и удару оказалась несколько меньше, чем у ТЭНа, но всё же превосходила гексоген. Скорость его детонации 7,73 км/с при относительной плотности 1,67, а теплота разложения 5230 кДж/кг. Практически сразу диэтанолнитраминдинитрат стали применять для снаряжения детонаторов морских боеприпасов. Его самостоятельное использование в чистом виде ограничивалось высокой чувствительностью к удару и низкой температурой плавления.

**!** ДИНА (диэтанолнитраминдинитрат, диэтанол-N-нитраминодинитрат)  $\text{O}_2\text{NN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2)_2$  – бесцветное кристаллическое вещество,  $t_{\text{пл}} 51\text{--}53^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{разл.}} \sim 165^\circ\text{C}$ . Растворим в уксусной кислоте, метаноле, бензо-



ле и ацетоне; не растворим в воде, хлороформе, тетрахлорметане и петролейном эфире. Бризантное ВВ. Пластификатор нитроцеллюлозы в порохах и коллоидных видах ракетного топлива.

**Для получения этого продукта к охлаждённой нитрующей смеси, содержащей 24 г уксусного ангидрида, 6 г концентрированной азотной кислоты и 0,5 г хлорида натрия приливают по каплям 2 г диэтаноламина. Затем температуру смеси повышают до 40°C и выдерживают ещё 40 минут.**



**Реакционную массу осторожно выливают в 50 мл холодной воды. Выпавший белый осадок отфильтровывают, промывают раствором питьевой соды и воды. Для повышения стабильности ДИНА кристаллизуют из водного ацетона (1:2) с добавлением нескольких капель нацистирного спирта.**



Синтез ДИНА можно осуществить непосредственно из этанола. Для этого предварительно получают диэтаноламин.



**Смесь 2,4 г этанола и 8,5 г 10% раствора аммиака нагревают под обратным холодильником при температуре 80°C в течение получаса. Затем реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и нитруют.**



**Для нитрования приготовленного водного диэтаноламина количество нитрующей смеси по сравнению с обычным увеличивают вдвое, а время проведения реакции растягивают на сутки.**

В сухом состоянии приготовленный продукт достаточно стойк при хранении. Однако в воде, особенно горячей он медленно разлагается: при кипении в течение 6 часов разрушается до 30% вещества. Ещё более разрушительно действуют на него кислоты и щёлочи. Щелочные водные растворы медленно разлагают его при комнатной температуре, а концентрированная серная кислота вызывает разрушение ДИНА даже при 0°C.

В современных технологиях ДИНА вместе с ингибиторами используется для заливки торпед, снарядов и бомб, а также вместо тринитроглицерина для пластификации порохов и твёрдого ракетного топлива.

Близким по строению и свойствам к ДИНА является **галеит**, известный также под названием «ЭДНА».

 **ЭДНА (галеит, этилендинитродиамин)  $O_2NNHCH_2CH_2NHNO_2$**  – бесцветное кристаллическое вещество.  $t_{пл}$  175–8°C,  $d = 1,75$ . Плохо растворим в воде (0,3%<sup>25</sup>, 4,9%<sup>75</sup>) и этиловом спирте (1,25%<sup>25</sup>, 10,1%<sup>75</sup>); растворим в нитробензоле и диоксане; не растворим в эфире. Медленно разлагается в нейтральной и особенно кислой среде, в щелочной –устойчив. Во влажном виде разлагается при температуре выше 50°C. Токсичен. Поражает ЦНС. Компонент детонаторов и бездымных порохов.

 Для получения этого продукта к 9 г охлаждённого (5°C)

 этилендиамина или 14 г его 64% раствора при постоянном помешивании осторожно при капывают 38 мл уксусного ангидрида и полчаса нагревают на водяной бане. Охлаждают и приливают равный объём ацетона. Выпавший осадок **этилен-бис-ацетамида** отфильтровывают и сушат ( $t_{пл}$  172–173°C).

 К 18 г охлаждённой (0°C) концентрированной азотной кислоты дробно прибавляют 12 г охлаждённого уксусного ангидрида так, чтобы температура смеси поднялась не выше 5°C. В этой нитрующей смеси при помешивании растворяют 4,5 г полученного этилен-бис-ацетамида. Вскоре начинает выпадать кристаллический осадок. Реакционную массу выдерживают 6 часов при температуре не выше 5°C, затем к ней добавляют 300 мл ледяной воды и отфильтровывают бесцветный кристаллический осадок **этилен-бис-дипитроацетамида** ( $t_{пл}$  132–133°C).

Гидролиз полученного нитропроизводного осуществляют, растворяя его в 50 мл 35% едкого натра. Через 10 минут к раствору приливают 50 г концентрированной соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат.

По чувствительности **галеит** аналогичен тетрилу, но обладает большей мощностью. Он детонирует при сильном ударе. Восприимчивость этого вещества к взрыву 2% при массе 5 кг груза, падающего с высоты 24 см. Теплота его взрыва 5360 кДж/кг, скорость детонации 7,75 км/с ( $d = 1,55$ ),  $V_o$  908 л/кг. С металлами и щелочами галеит образует ещё более взрывоопасные соли.

Галеит применяется в пиротехнических смесях для заливки различных боеприпасов, в капсюлях-детонаторах, а также в качестве пластифицирующего активного компонента современных порохов и твёрдого ракетного топлива.

## 10.2. Азопроизводные для продвинутых

**А**зосоединения, содержащие остаток  $\text{RN}=\text{NR}'$ , в целом относительно стабильны и являются основой многих красителей и пенообразователей, но некоторые из них легко разрушаются даже при небольшом нагревании и часто со взрывом.

- ✓ **Диазирин (циклогидазометан)** – бесцветный газ, который в сжиженном состоянии самовозгорается уже при  $-40^{\circ}\text{C}$ , в растворах стабилен. Получают окислением метилендиамина гипохлоритом натрия.
- ✓ **Диазоксид (1-диазо-2-нафтол-4-сульфокислота)** – жёлтое кристаллическое вещество, плохо растворимое в воде. В сухом виде взрывоопасен, разлагается на свету, детонирует выше  $100^{\circ}\text{C}$  и от удара. Применяется в производстве азокрасителей.
- ✓ **Пирофор N** ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2$  (2,2-азо-*бис*-изобутиронитрил) – мелкокристаллический порошок;  $t_{\text{разл}}$   $105\text{--}106^{\circ}\text{C}$ ; плохо растворим в воде; легко растворим в эфире и спиртах. Устойчив при  $0\text{--}5^{\circ}\text{C}$ . При  $85^{\circ}\text{C}$  период его полураспада составляет 1 час. Детонирует при ударе и сильном трении. Очень взрывоопасна его пыль в виде аэровзвеси. Инициатор полимеризации и порообразователь в производстве пенопластов и пористых резин.

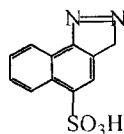
Ещё более неустойчивыми и взрывчатыми являются **диазосоединения**  $\text{R}(\text{R}')\text{C}=\text{N}^+=\text{N}^-$ ,  $\text{R}(\text{R}')\text{C}^-\text{N}^+\equiv\text{N}$  и их соли **диазония**, поскольку многие вещества этой группы из-за крайней нестабильности в свободном виде не известны.

Наиболее подробно изучены взрывчатые свойства солей **диазобензола**. Эти мощные инициирующие вещества очень чувствительны к удару и трению, что ограничивает их промышленное применение в качестве ВВ.

Так, диазобензола нитрат по силе взрыва в 1,3 раза и по объёму выделяемого газа в 1,8 раза превосходит знаменитый динамит №1, но взрывается порой в самый неподходящий момент.

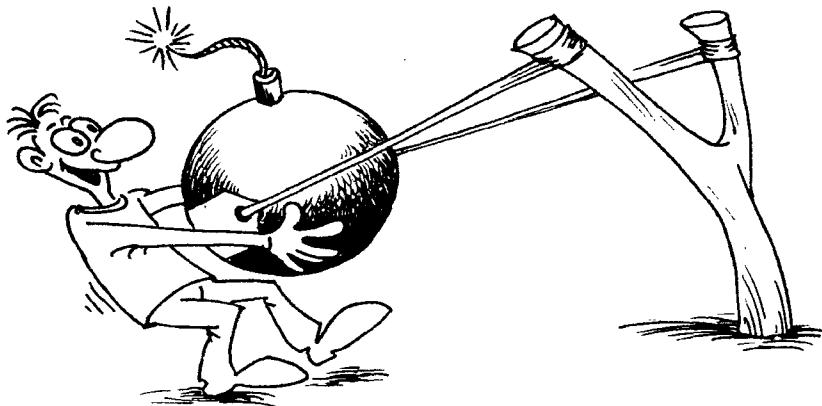


Для получения этого грозного продукта к суспензии 2 г нитрата анилина в 2 мл концентрированной азотной кислоты добавляют 0,9 г нитрита натрия. Реакционная масса окрашивается в красный цвет. После её обесцвечивания и прекращения выделения азота притирают 3 мл этанола. Через 5 минут добавляют 6 мл медицинского эфира. Выпавший



осадок отфильтровывают, промывают эфиром, осторожно (!) сушат на холодае.

- ✓ **Диазобензола нитрат** ( $C_6H_5N^+\equiv N)NO_3^-$  (бензолдиазоний нитрат) – бесцветные иглы;  $d = 1,37$ . Легко растворим в воде; умеренно растворим в этаноле; не растворим в эфире. Медленно разлагается на свету. В присутствии влаги постепенно превращается в фенол. Взрывается при  $90^\circ C$ , трении и ударе.
- ✓ **Диазобензола хлорид** ( $C_6H_5N^+\equiv N)Cl^-$  (бензолдиазоний хлорид) – бесцветные иглы, растворимые в воде и этаноле. Детонирует при ударе и нагревании.



Высокой инициирующей способностью обладает ***м*-нитробензолдиазония перхлорат**. Это ВВ очень чувствительно к удару, трению и нагреванию.



Для его получения *м*-нитроанилин растворяют в смеси концентрированной соляной и 20% азотной кислоты, после чего охлаждают реакционную массу на ледяной бане и приливают к ней раствор нитрита натрия. Выпавший через 5 минут жёлтый осадок отфильтровывают, осторожно сушат и взрывают, не оставляя впрок.



✓ **3-Нитробензолдиазония перхлорат** [ $3-NO_2C_6H_5N^+\equiv N] \cdot HClO_4^-$  – бледно-жёлтое кристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной воде и спирте. Инициирующее ВВ.



✓ **4-Нитрофенилдиазония тетрафторборат (диазоль)** [ $4-NO_2-C_6H_5N^+\equiv N] \cdot [BF_4^-]$  – жёлтое кристаллическое вещество, растворимое в спиртах и эфире, плохо растворимое в воде. Детонирует при нагревании, трении и ударе.



- ✓ Диазоль О  $[2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\equiv\text{NHSO}_4^-]\text{-ZnCl}_2$  и диазоль 4С  $[2\text{-CH}_3\text{,3-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}^+\equiv\text{N}]\text{-[BF}_4^-]$ , применяемые для окраски целлюлозного волокна, в чистом виде взрываются при ударе и нагревании.
- ✓ Диазаметан  $\text{CH}_2\text{N}_2$  ( $\text{H}_2\text{C}\equiv\text{N}^+=\text{N}^-$ ) (азиметилен) – жёлтый ядовитый газ;  $t_{\text{кип}} -23^\circ\text{C}$ ; растворим в этаноле, эфире и диоксане. При комнатной температуре очень неустойчив. Дetonирует при нагревании. Более стабилен в растворах, которые тоже взрывоопасны. Получают обработкой хлороформа гидразином в щелочной среде.

Взаимодействием диазосоединений с аминами получают взрывоопасные **триазены**  $\text{RN}=\text{NNR}'$ . Даже их формальное структурное сходство со взрывчатыми азидами  $\text{RN}=\text{N}^+=\text{N}^-$  говорит само за себя. Известный представитель этого ряда – **ДАБ («диазоамидобензол»)** образуется обработкой анилина диазобензолом, по сравнению с которым он более устойчив.



- ✓ Диазогуанидина нитрат  $[\text{NH}_2(\text{NH})\text{CNHN}^+\equiv\text{N}]\text{NO}_3^-$  образуется обработкой аминогуанидина азотной кислотой в присутствии нитритов. Легко растворим в воде и спирте, не растворим в эфире. При ударе и трении не детонирует, при нагревании выше температуры плавления ( $129^\circ\text{C}$ ) даёт большую оранжевую вспышку. Взрывается от детонатора.
- ✓ ДАБ  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NNHC}_6\text{H}_5$  (порофор ДВ, целофор ДАВ, бензолдиазоанилин, 1,3-дифенилтриазен) – золотисто-жёлтые иглы и призмы из этанола;  $t_{\text{пл}} 98\text{-}99^\circ\text{C}$ . Растворим в этаноле, эфире и бензоле; не растворим в воде. Детонирует при  $200^\circ\text{C}$  и ударе.

Азосочетанием диазониевых солей с гидразинами и гуанидинами образуются ещё более взрывоопасные вещества – **тетразены**. Постепенно это название закрепилось за самым ярким представителем этой группы – **амидинотетразенотетразолом**.



- ✓ Тетразен (моногидрат 4-гуанил-1-тетразолилтетразена, амидинотетразенотетразол) – жёлтые рыхлые стекловидные клинообразные кристаллы. Практически не растворим в воде ( $0,02\%$ <sup>22</sup>), спирте, ацетоне и эфире; не гигроскопичен;  $d = 1,68$ . Выше  $60^\circ\text{C}$  медленно разлагается. Устойчиво детонирует при трении, ударе, наколе, попадании искры и нагревании выше  $140^\circ\text{C}$ . Инициирующее ВВ для капсюльных составов.

Несмотря на такую страшную формулу строения, это вещество получается совсем несложно. Исходным компонентом для синтеза служит аминогуанидин  $\text{H}_2\text{N-C(NH)-NNH}_2$  в форме солей: бикарбоната ( $t_{\text{пл.}} 170^\circ\text{C}$ , не растворим в воде) или сульфата ( $t_{\text{пл.}} 203^\circ\text{C}$ , умеренно растворим в воде).



Первоначально аминогуанидина бикарбонат переводят в водорастворимую форму, для чего приливают к нему разведенную азотную кислоту (в производстве обычно 16%) до окончания всепенивания. Реакционную массу переносят на водяную баню, выдерживают при температуре 70-75°C и фильтруют. К ещё тёплому продукту приливают одновременно нагретые до 60°C водные растворы нитрита натрия (5н.) и азотной кислоты (2н.). При этой же температуре смесь выдерживают 40-50 минут. Затем охлаждают до 35-40°C и отфильтровывают выпавший жёлтый мелкокристаллический осадок тетразена. Промывают его водой, спиртом и сушат при температуре 40-45°C.

При использовании аминогуанидина сульфата процедура упрощается. Его растворяют в воде, фильтруют и подкисляют фильтрат уксусной кислотой. Эту массу вливают в нагретый до 55°C раствор нитрита натрия. Температура повышается до 65-70°C. Если она превысит 73°C, во избежание неприятностей реакционную массу охлаждают водой. Через час (после снижения температуры до 45°C) отделяют выпавший осадок.

При обычных условиях хранения тетразен вполне стабилен и не реагирует с большинством металлов. Однако влажный продукт постепенно разлагается в контакте с углекислотой, даже присутствующей в воздухе и детонирует при взаимодействии с амальгамой натрия.

По чувствительности к удару и, особенно к наколу, тетразен превосходит гремучую ртуть. Он несколько менее чувствителен к трению. Влажный продукт менее восприимчив к механическому воздействию.

Теплота взрыва тетразена 2300 кДж/кг, объём его газообразных продуктов 400-450 л/кг.

Бризантность и «инициативность» тетразена уменьшается при увеличении давления прессования. Детонация медного капсюля с непрессованной навеской вещества массой 0,4 г в стандартном тесте даёт 13,1 г дроблённого песка, а прессованного под давлением 214 кгс/см<sup>2</sup> только 5,0 г. Скорость сгорания тетразена при атмосферном давлении составляет ~0,78 см/с, однако его неустойчивое горение быстро переходит в детонацию.

Тетразен широко применяется для снаряжения капсюлей-воспламенителей ударного и накольного действия, причём, только в пиротехнических смесях, где его содержание не превышает 15%, к примеру, в композиции со стифнатом свинца, нитратом бария и сульфидом сурьмы. Даже небольшая примесь тетразена (2-3%) значительно увеличивает чувствительность стиофната свинца к удару, а азода свинца к наколу. В чистом виде в качестве инициирующего ВВ тетразен не используют из-за малой инициирующей способности.

Тетразен образует взрывчатые соли с некоторыми кислотами, аммиачные комплексы с перхлоратами переходных металлов, например,  $\text{Co}[\text{NH}_3]_5[\text{N}_4\text{CNO}_2](\text{ClO}_4)_2$  и производные с солями тяжёлых металлов типа  $\text{Hg}(\text{N}_4\text{CNO}_2)_2$ , многие из которых обладают ещё более высокой инициирующей способностью.

М. Ремез и Д. Дивис (1973) взаимодействием диазониевых солей с первичными аминами при охлаждении (0-5°C) синтезировали особовзрывчатые пентазадиены  $\text{ArN=NN(Me)N=NAr}$ .

## Глава 11. Я по-прежнему чувствительный и нежный

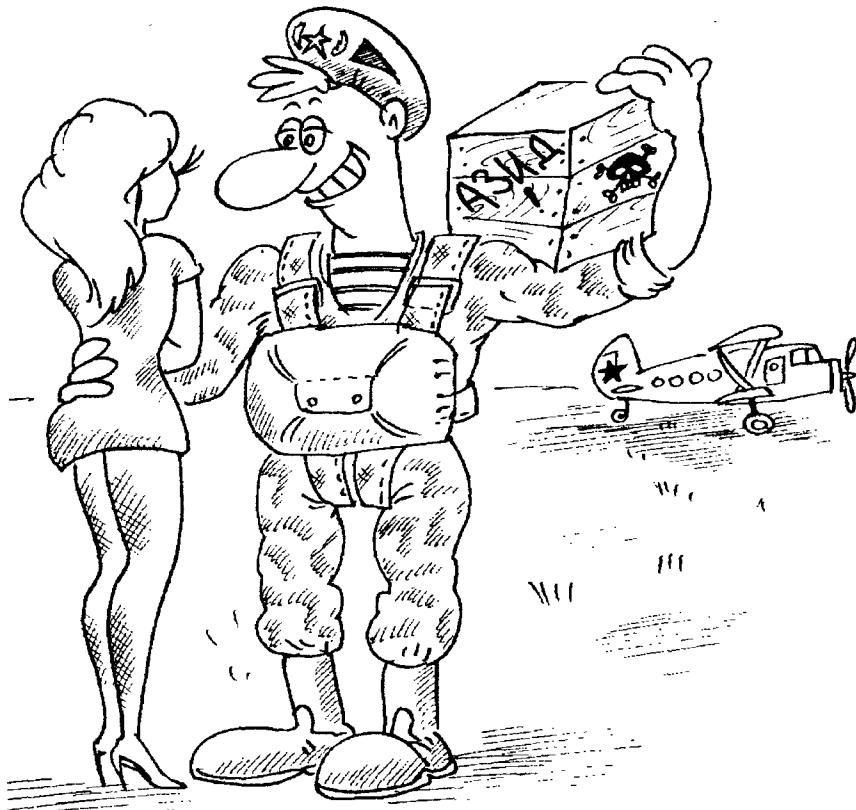
### 11.1. Азидный возбудитель

«Иногда так легко на душе, что кажется, будто её нет вовсе», - наверное, подумал немецкий химик Теодор Курциус (1857-1928), когда в ходе изучения реакций замещённых гидразинов получил азотистоводородную кислоту (1890), её производные – азиды (1889), и остался невредим.

Дело в том, что эта кислота и большинство азидов оказались очень взрывоопасными эндотермическими соединениями. Правильное строение их было предложено лишь в 1911 г. Анджелли и Тиле, а окончательно доказано только в 1935 г. Бёршем.

В промышленных условиях азиды получают нагреванием (~150°C) амидов с закисью азота. При их обработке серной кисло-

той с последующей дистилляцией ( $36^{\circ}\text{C}$ ) отгоняется бесцветная жидкость с резким запахом. Это и есть **азотистоводородная кислота**. Она взрывается при ударе, трении и нагревании. В безводном состоянии кислота детонирует при комнатной температуре даже от сотрясения сосуда. Её пары более устойчивы и взрываются около  $300^{\circ}\text{C}$ .



✓ Азотистоводородная кислота  $\text{HN}=\text{N}^+=\text{N}^-$  (азомид) – бесцветная сильно летучая жидкость с резким запахом;  $d = 1,13$ ;  $t_{\text{пл}} -80^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 36^{\circ}\text{C}$ . Пары очень ядовиты. Водный раствор легко проникает через кожу и вызывает её воспаление. В лабораторных условиях получают воздействием гидразина на азотистую кислоту. По силе приближается к уксусной кислоте. Характер поведения водных растворов напоминает разведенную азотную кислоту. Реагирует с металлами. В разбавленных растворах вполне устойчива. В концентрированном виде детонирует от удара или нагревания.





*В лабораторных условиях азотистоводородную кислоту получают восстановлением азотистой кислоты гидразином. К раствору 14 г прокаленного нитрата кальция  $Ca(NO_3)_2$  в 30 мл воды приливают 50 мл 20% серной кислоты. Выпавший белый осадок отделяют фильтрованием, промывают 20 мл воды и выбрасывают. Фильтрат охлаждают в холодильнике и осторожно дробно приливают к 5 мл гидразин-гидрата  $N_2H_4 \cdot H_2O$ . Реакция экзотермична. Образуется водный раствор, содержащий около 4 г азотистоводородной кислоты.*



*Обычно, её отделяют перегонкой при 36-37°C. Вам же по понятным причинам этого делать не следует!*

*Достаточно к приготовленной жидкости, которая вполне стабильна, прилитить раствор, содержащий 0,1 моля соли любого тяжёлого металла, чтобы получить его взрывчатый азид в виде нерастворимого осадка. Выделить его и не взорваться - это уже дело техники и удачи.*

При работе с концентрированными растворами азотистоводородной кислоты существуют несколько категорических «**нельзя**»:

- трясти и ронять на пол ёмкости, в которых она хранится;
- допускать резкие перепады температур;
- вдыхать её пары и заставлять это делать окружающих;
- не мыть руки после контакта с этим веществом.

Для нас ещё более интересны неорганические соли азотистоводородной кислоты, большинство из которых взрываются при механическом воздействии, а некоторые даже при ярком освещении.

**Азид свинца** впервые получил французский химик Гиронимус взаимодействием азида натрия с ацетатом свинца. Осаждающийся при этом продукт на сегодняшний день является наиболее применяемым инициирующим ВВ.



✓ **Азид свинца**  $Pb(N_3)_2$  – белый или серый мелкокристаллический порошок, темнеющий на свету. Существует в виде четырёх модификаций, в основном мелких ромбических кристаллов  $\alpha$  и  $\beta$  формы плотностью соответственно 4,71 и 4,93. Растворим в уксусной кислоте,monoэтаноламине (145%<sup>20</sup>); трудно растворим в воде (0,023%<sup>18</sup> и 0,09%<sup>70</sup>), лучше растворяется в присутствии ацетата свинца; практически не растворим в спирте, ацетоне и эфире. При кипячении в воде медленно разлагается. В сухом виде химически устойчив. Не гигроскопичен. При длительном



хранении или нагревании переходит в стабильную  $\alpha$ -модификацию. Термостоек, взрывоопасен выше 250°C. Чувствителен к удару, трению и огню. Первичное ВВ.

Конечно, Вы без труда сможете получить этот продукт, воспользовавшись приготовленным ранее раствором азотистоводородной кислоты, добавив к ней ацетат или нитрат свинца. Однако существуют и более занятные методики.



*Вначале получают бутилнитрит C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ONO. Для этого к охлаждённому (0°C) раствору 4,3 мл серной кислоты ( $d = 1,84$ ) в 3 мл воды постепенно при постоянном перемешивании приливают 11,1 г (13,7 мл) бутылового спирта. Затем в течение 10 минут эту смесь при работающей мешалке добавляют к охлаждённому (0°C) раствору 11,4 г нитрита натрия в 45 мл воды. Всплывшую жёлтую маслянистую жидкость бутилнитрита отделяют на деликатной воронке и трижды промывают 5% бикарбонатом натрия.*



*Для получения азида калия KN<sub>3</sub> к раствору 3,6 калия гидроксида в 28 мл этанола приливают 3 мл гидразин-гидрата. Эту смесь вначале слегка подогревают в колбе с обратным холодильником на водянной бане, а затем в течение получаса по каплям приливают наработанный бутилнитрит, не доводя реакционную массу до бурного кипения. При этом из раствора выпадает азид калия. Охлаждённый продукт отфильтровывают, промывают этанолом и сушият. Выход продукта составляет до 3 г.*



*На последней стадии к охлаждённому раствору 1 г азигда калия в 5 мл воды медленно приливают раствор 2 г нитрата свинца в 5 мл воды. Азид свинца выпадает в виде тяжёлого мелкокристаллического осадка. Для лучшего формирования кристаллов однородного размера и округлой формы чаще заключительную реакцию проводят в 0,2% растворе желатина или с добавлением нескольких капель глицерина. В присутствии органических растворителей кристаллизуется  $\beta$ - модификация, а при подкислении можно выделить менее стабильные  $d$ - и  $q$ -формы, превращающиеся при хранении или нагревании в устойчивую  $\alpha$ -модификацию.*



Температура вспышки азигда свинца 327-345°C в зависимости от скорости нагрева. Это в любом случае значительно выше, чем у

гремучей ртути ( $180\text{-}190^{\circ}\text{C}$ ). По сравнению с ней азид свинца также менее чувствителен к механическому воздействию.

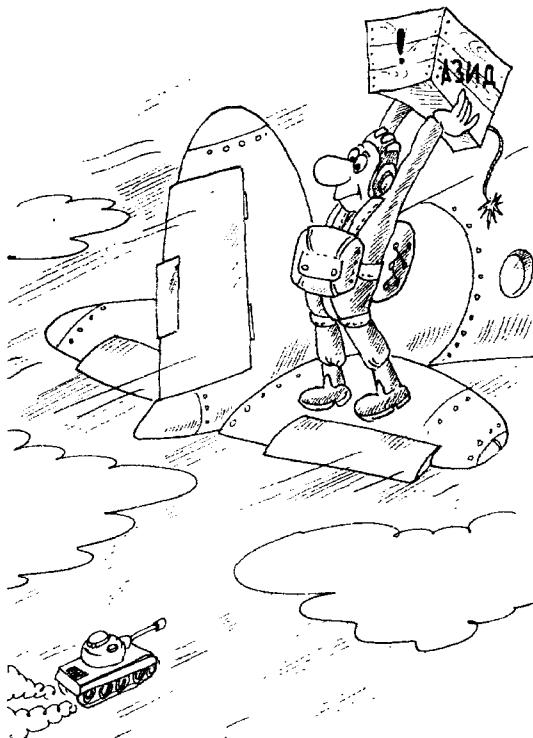
Азид свинца более стабилен при хранении: даже трёхлетнее воздействие влаги не снижает его качества.

При содержании 30% воды он всё еще сохраняет взрывчатые свойства. Во влажном состоянии азид слабо реагирует с медью, цинком и алюминием, при этом наиболее опасно образование сверхвзрывчатой медной соли. Продукт хорошо переносит многолетнее воздействие повышенной температуры ( $50^{\circ}\text{C}$ ). На свету поверхностные слои его кристаллов теряют азот и покрываются налётом свинца, который предохраняет вещество от дальнейшего разложения.

Азид свинца не поддаётся перепрессовке и сохраняет взрывчатые свойства при любой степени сжатия.

По способности инициировать близантные ВВ он значительно превосходит гремучую ртуть, поэтому для детонации зарядов применяется в дозах в 5-10 раз меньших. Однако скорость его детонации несколько ниже, чем у гремучей ртути  $4,5\text{-}5,5$  км/с. Также он слегка уступает ей по фугасности ( $V_o = 308$  л/кг) и теплоёмкости взрыва ( $Q = 1500$  кДж/кг).

Азид свинца широко используется в качестве инициирующего ВВ в основном для военных целей: в производстве капсюлей-детонаторов и в смеси с хлоратами для изготовления фрикционных



зажигательных шнурков. С целью уменьшения восприимчивости в некоторые азидные составы вводят тринитрорезорцинат (стифнат) свинца (сост. 797, табл. 40).

Помимо чистого кристаллического азида свинца широко применяются его флегматизированные разновидности: коллоидальный, поливиниловый и даже декстриновый. Последний из них наиболее безопасен в обращении. Однако, он и наименее восприимчив к лучу пламени, кроме того, слегка гигроскопичен.



- ✓ **Азид свинца основной**  $Pb(N_3)_2 \cdot PbO$  кристаллизуется в виде гексагональных пластинок. Он также взрывоопасен, но менее чувствителен к нагреванию и удару, чем средняя соль. Взрывное действие его значительно слабее.
- ✓ **Азид аммония**  $NH_4N_3$  – бесцветные ромбические кристаллы;  $d = 1,346$ ;  $t_{пл} = 160^{\circ}C$ . Растворяется в воде ( $27\%^{40}$ ), этаноле ( $1,06\%^{25}$ ); не растворим в эфире. Впервые получен Куриусом взаимодействием аммиака с диазогиппурамидом. Детонирует при ударе и быстром нагревании. По силе взрыва не уступает пироксилину.
- ✓ **Азид ртути (I)**  $Hg_2(N_3)_2$  по детонационным свойствам близок к фульминату ртути, но отличается большей чувствительностью и взрывоопасностью. Представляет собой белый кристаллический порошок, трудно растворимый в воде ( $0,025\%$ ), взрывающийся при нагревании, трении и ударе. Получают взаимодействием азидов щелочных металлов с водорастворимыми солями ртути. Медленно разлагается на свету.
- ✓ **Азид кальция**  $Ca(N_3)_2$  – бесцветные ромбические кристаллы, растворимые в спирте ( $0,211\%^{16}$ ), не растворимые в эфире. Детонирует в интервале температур  $144\text{--}156^{\circ}C$ .
- ✓ **Азид бария**  $Ba(N_3)_2$  – бесцветные многогранники и ромбы;  $d = 2,936$ . Выше  $219^{\circ}C$  детонирует; хорошо растворим в воде, слабо – в спиртах, не растворим в эфире.
- ✓ **Азид меди (II)**  $Cu(N_3)_2$  – коричневый мелкокристаллический порошок; мало растворим в воде ( $0,08\text{ г/л}$ ). Очень взрывоопасен, детонирует в 6 раз сильнее азида свинца.
- ✓ **Азид серебра**  $AgN_3$  – белые ромбические кристаллы. Растворим в азотной кислоте и водном аммиаке; не растворим в спирте и холодной воде; плохо растворим в горячей воде ( $0,01\%^{100}$ ). Детонирует при ударе и трении.
- ✓ **Азид золота**  $AuN_3$  – бесцветное мелкокристаллическое вещество; легко растворяется в воде. Очень взрывоопасен даже в растворах.



Следует отметить, что многие соли тяжёлых металлов, и не только азиды, весьма нестабильны. Так, даже **тетрахлорид свинца**  $PbCl_4$ , тяжёлая маслянистая жидкость ( $d = 3,18$ ,  $t_{пл} = 15^{\circ}C$ ), взрывается при  $105^{\circ}C$ .

### Азиды галогенидов также склонны к детонации.

- ✓ **Фторазид  $\text{FN}_3$  (азид фтора)** – зеленовато-жёлтый газ;  $t_{\text{кип}} -82^\circ\text{C}$ ; образуется при взаимодействии азотистоводородной кислоты и фтора в токе азота; реагирует с водой; детонирует при резком нагревании, изменении объёма или от капсюля. Медленно разлагается при хранении с выделением азота и дифтордиазида  $\text{N}_2\text{F}_2$ , который также неустойчив и склонен к детонации.
- ✓ **Хлоразид  $\text{ClN}_3$  (азид хлора)** – бесцветный газ либо оранжевая жидкость;  $t_{\text{кип}} -15^\circ\text{C}$ ; образуется при взаимодействии азотистоводородной и хлорноватистой кислот; растворяется в эфире; в воде постепенно гидролизуется. Взрывается при нагревании и ударе.
- ✓ **Бромазид  $\text{BrN}_3$  (азид брома)** – красная жидкость;  $t_{\text{пл}} -45^\circ\text{C}$ ; растворим в эфире и водном йодиде калия; слабо растворим в бензоле и лигроине. Детонирует при нагревании выше  $40^\circ\text{C}$ , при ударе, встряхивании и трении.
- ✓ **Йодазид  $\text{JN}_3$  (азид йода)** – жёлтые кристаллы; реагирует с водой; растворяется в водном тиосульфате натрия; получают взаимодействием йода с азидом серебра. Легко детонирует при слабом механическом воздействии и нагревании.

Помимо классических азидов известны многочисленные чрезвычайно взрывчатые «экзотические» производные азотистоводородной кислоты: **тионилазид  $\text{SO}(\text{N}_3)_2$ , сульфурилазид  $\text{SO}_2(\text{N}_3)_2$ , галогенсульфурилазиды  $\text{HalSO}_2\text{N}_3$ , хромилазид  $\text{CrO}_2(\text{N}_3)_2$ .**

Практический интерес представляет кристаллический «азидо-сульфат калия»  $\text{KSO}_3\text{N}_3$ , обладающий очень впечатляющими детонационными свойствами.

Взаимодействием азида натрия с сероуглеродом готовят не менее взрывоопасный продукт состава  $\text{NaSCN}_3$ .

**Циануразид  $(\text{NCN}_3)_3$** , получаемый из циануртрихлорида  $(\text{NCCl})_3$  применяется в качестве инициирующего ВВ.

Известен также **карбонилазид  $\text{CO}(\text{N}_3)_2$**  – чрезвычайно взрывчатое летучее вещество.

Сильное фугасное действие проявляет **тетразид кремния  $\text{Si}(\text{N}_3)_4$**  – белый кристаллический порошок, который по внешнему виду немудрено спутать со средством для чистки посуды, поэтому хранить их рядом категорически запрещено.

При растворении азотистоводородной кислоты в сероуглероде образуется **азидодитиоугольная кислота  $\text{HSC(S)N}_3$**  – бесцветное кристаллическое вещество, легко детонирующее при слабом нагревании или механическом воздействии.

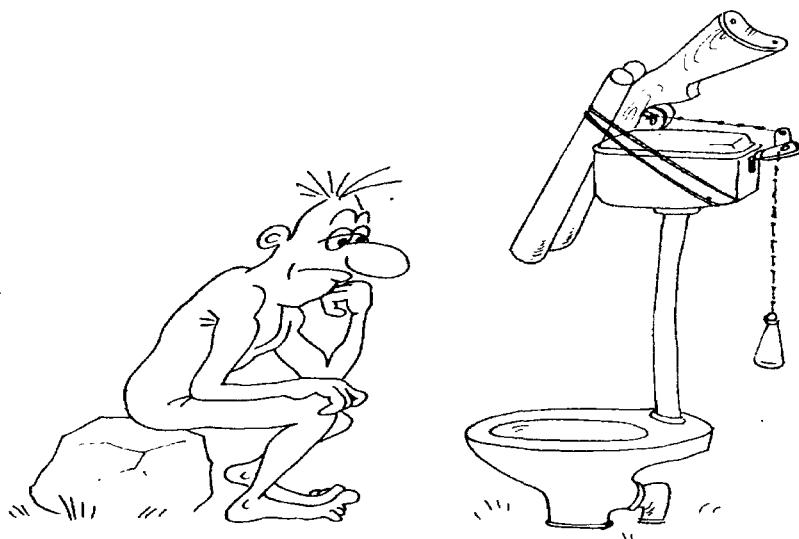
Не менее скверным нравом обладают её галогенопроизводные  $\text{HalSC(S)N}_3$ . Взаимодействием взрывчатого  $\text{NaSC(S)N}_3$  с йодом образуется белый кристаллический порошок крайне чувствительного к любым внешним воздействиям тиокарбонида  $[\text{SC(S)N}_3]_2$ .

Очень взрывоопасны **органические азиды**.

- ✓ **Бензазид**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3$  (бензоилазид) – бесцветные пластинки из ацетона;  $t_{\text{m}} = 32^\circ\text{C}$ ; растворим в этаноле и эфире, не растворим в воде. Детонирует при нагревании и ударе.
- ✓ **Триазобензол**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$  (фенилазоимид, диазобензолимид) – жёлтая маслянистая жидкость;  $d = 1,078$ ; трудно растворим в этаноле и эфире; не растворим в воде. Взрывается при ударе и нагревании.

## 11.2. От фараоновых змей до ртутных детонаторов

**Y**нициирующих ВВ, пожалуй, есть только один недостаток – время от времени они взрываются...



Так уж случилось, что независимо друг от друга Говард (1800) и Бруньятelli (1802) при действии на ртуть азотной кислоты и винного спирта получили **фульминат ртути**, приняв его вначале за

соль щавелевой кислоты. Надо сказать, что это было опасное заблуждение, учитывая, что впоследствии данный продукт под названием «гремучая ртуть» стал применяться для изготовления капсюлей-детонаторов.

По аналогии с солями других кислот грамотнее именовать её «гремучекислая ртуть», так как «гремучими» издавна называли взрывчатые аммиакаты металлов, в том числе и ртути.

Уже к 1807 г. на её основе появился «ударный белый порох» с добавлением бертолетовой соли (сост. 791) для «стрельных и пальниковых колпачков», позволивший заменить оружейные кремниевые запалы ударно-спусковыми механизмами.

Для получения этой «взрывчатой ртути» достаточно воспользоваться методом Л. Н. Шишкова, с 1861 г. применявшимся на С. Петербургском капсюльном заводе и известным на «западе» как метод Шанделона в модификации Лобри-де-Брюйна (1886).

 *2 г ртути растворяют при слабом нагревании, не доводя до кипения, в 15 мл азотной кислоты. Образовавшийся зеленоватый раствор после охлаждения медленно приливают в колбу с 20 мл этанола, выдерживая температуру около 25°C. Чтобы конечный продукт не содержал примесей свободной ртути, добавляют несколько капель 5% раствора хлорида меди (II). Температура реакции постепенно повышается. Для подавления выделения паров двуокиси азота при перегреве приливают дополнительно ~5 мл этанола. Через полчаса выделение бурого газа сменится белыми испарениями. Это свидетельство затухания процесса. Через 10 минут реакционную массу вдвое разводят водой. Выпавшие в течение часа белые мелкие кристаллы отфильтровывают, тщательно промывают водой, сушат, не забывая, что это гремучая ртуть!*













В отличие от иногда применяемого способа Либиха, предусматривающего приливание этанола к образовавшемуся нитрату ртути, предлагаемый обратный метод позволяет провести синтез более спокойно без активного выделения ядовитых паров.

 *Чтобы очистить полученный продукт до белоснежного вида, достаточно растворить его в водном цианиде калия, профильтровать и осадить гремучую ртуть разведенной (!)*

азотной кислотой. Эту операцию выполняют строго под тягой! Процесс идёт с выделением ядовитой синильной кислоты!

В промышленных условиях полученный фульминат ртути хранят во влажном состоянии в ёмкостях с водно-спиртовым раствором. В этом состоянии он менее чувствителен к механическим воздействиям. Вам же напоминаю, что хранить подобные вещества лучше в виде рецепта!

 ✓ Гремучая ртуть  $\text{Hg}(\text{ON}=\text{C})_2$  (фульминат или карбоноксилат ртути, гремучекислая или циановокислая ртуть) – небольшие белые тяжёлые игольчатые кристаллы, часто с сероватым оттенком; металлического вкуса, ядовитые;  $d = 4,43$ ;  $t_{\text{всп.}} = 179^\circ\text{C}$ . Растворяется в соляной кислоте, водном цианистом калии или аммиаке; плохо растворяется в холодной воде (0,1%) и этаноле. Разрушается при действии минеральных кислот щелочей. Реагирует с металлами. Хранят под слоем воды. Инициирующее ВВ.

Продукт эндотермичен (его молекулярная теплота образования – 62,9 кал). Детонирует от удара при падении гири весом 2 кг с высоты всего 5 см. Взрывается при трении, нагревании выше  $180^\circ\text{C}$ , действии электрической искры. Редко взрывается между свинцовыми, а ещё реже деревянными поверхностями. Взрывное разложение гремучей ртути также происходит при действии некоторых химических реагентов, например, концентрированной серной или азотной кислоты. Даже присутствие следов таких кислот значительно снижает срок безопасного хранения этого продукта.

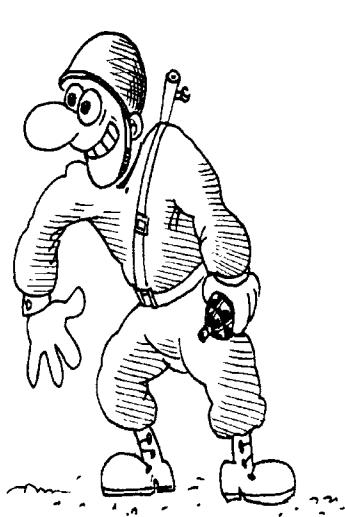
 || Осторожно! Крупный сухой кристалл гремучей ртути может детонировать даже от падения на пол, если с него предварительно убрать ковровую дорожку.

По детонационным характеристикам ( $V_o = 315 \text{ л/кг}$ ,  $Q = 1490-1790 \text{ кДж/кг}$ ) гремучая ртуть уступает многим бризантным веществам, однако развивает весьма внушительное давление 1180-1770  $\text{кг}/\text{см}^2$  в зависимости от плотности заряда. Скорость её детонации 2,3  $\text{км}/\text{с}$  ( $d = 1,25$ ) и 5,4  $\text{км}/\text{с}$  ( $d = 4,17$ ).

Преимуществом в силе инициирующего взрывного удара, необходимого для детонации веществ, гремучая ртуть обязана исключительно своему большому удельному весу и способности мгновенно разложения.

Фульминат ртути подвержен перепрессовке, то есть, при высоком давлении продукт теряет свойства инициирующего ВВ.

При повышенной влажности (>5%) может наблюдаться неполная детонация гремучей ртути либо её разложение по месту удара без взрыва. Если содержание влаги превышает 30%, она не детонирует. Во влажной среде гремучая ртуть энергично реагирует с алюминием. Слабее она взаимодействует с латунью капсюлей с образованием взрывоопасных фульминатов меди и цинка. Щёлочи, сульфат железа, серная кислота и тиосульфат натрия активно разрушают фульминаты и находят применение для их обезвреживания.



Гремучая ртуть применяется в качестве инициирующего ВВ для изготовления капсюлей-детонаторов и капсюлей-воспламенителей. Она используется как в свободном виде, так и в смесях с хлоратами, нитратами, жёлтой кровянной солью или сернистой сурьмой (сост. 791–793, 800, табл. 40).

 К сведению, первый патент на использование гремучей ртути для начинки детонаторов (1867) получил всё тот же А. Нобель.

**Гремучекислое серебро** получено два столетия назад Говардом (1800). Чувствительность этой соли к механическому воздействию значительно выше, чем у ртутной, причём, детонирует она мощнее. Кристаллы столь коварного вещества взрываются не только при ударе или нагревании, но даже при растирании стеклянной палочки под слоем воды! Оно идеально подходит для снаряжения детонаторов, поскольку взрывается даже от электрической искры.

 Если Вы относитесь к числу счастливых обладателей этого благородного металла, изготовить из него гремучую соль не представляет особых затруднений, кроме опасности взорваться. Однако в своё время поступали мудрее и из серебра чеканили деньги.

  Получают гремучекислое серебро методом Либиха в вариации Бекмана (1886), для чего 1 г серебра растворяют в 14 мл концентрированной азотной кислоты и прибавляют полученный раствор к 30 мл 96° этанола. Осторожно нагревают до начала реакции, приливают ещё 30 мл этанола и оставляют при комнатной температуре. Выпавший мелкокристаллический белый осадок осторожно (!) отфильтровывают, сушат при комнатной (!) температуре, избегая прямого попадания солнечных лучей.

При отсутствии серебра воспользуйтесь его нитратом (ляписным карандашом), осадком отработанного закрепителя для чёрно-белой фотографии или старинными серебряными монетами. Последние могут содержать примесь меди, что видно по синему цвету приготовленного нитрата. Его необходимо высушить, прокалить при 400-450°C, растворить в воде, отфильтровать образовавшийся оксид серебра и повторно растворить осадок в азотной кислоте.

  Если кристаллик гремучекислого серебра кинуть в колбу с хлором, он взорвется, не долетев до дна, при этом сосуд остаётся целым, но могут быть исключения, поэтому на дёжнее для демонстрации такого опыта использовать пластиковую бутылку.

Фульминат серебра применяют для инициирования различных пиротехнических устройств и в некоторых разновидностях хлопушек, так как он не выделяет при взрыве токсичную ртуть.

- ✓ Фульминат серебра (гремучекислое или циановокислое серебро) AgONC – тяжёлые ( $d = 4,0$ ), белые, непрозрачные, шелковистые, игольчатые кристаллы, слабо растворимые в холодной воде, растворимые в горячей воде (1:36), водном цианистом калии и аммиаке, азотной кислоте. Инициирующее ВВ. Дetonирует при нагревании, трении, ударе или действии электрической искры.
- ✓ Изоциановокислая ртуть  $Hg(CNO)_2$  – белые тяжелые ромбические кристаллы ( $d = 4,42$ ), слабо растворимые в воде, растворимые в горячей воде, этаноле и нашатырном спирте. Взрывается при нагревании и механическом воздействии.





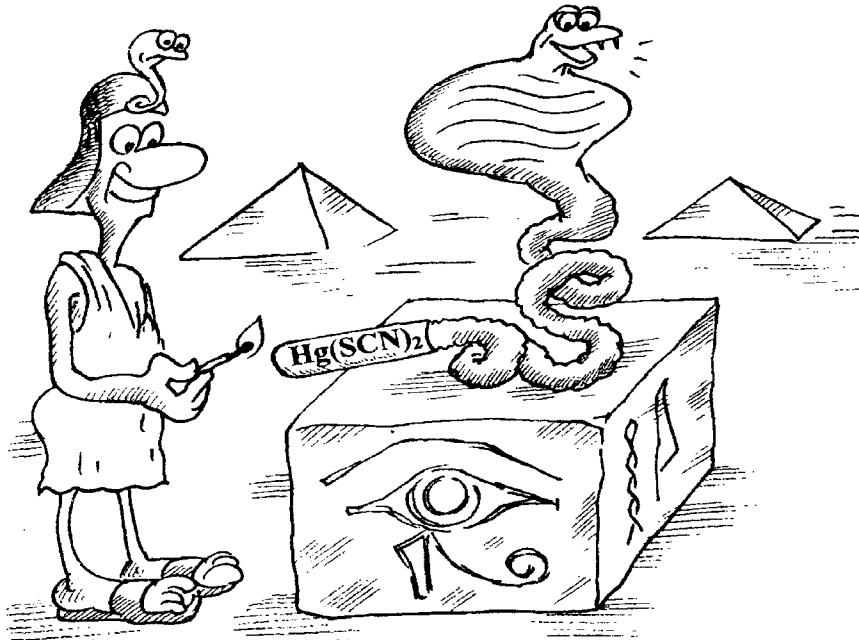
✓ Изоциановокислое серебро  $\text{Ag}(\text{CNO})_2$  – сиреневые иглы, растворимые в воде (0,075%)<sup>13</sup>) и нашатырном спирте, не растворимые в азотной кислоте. Детонирует при нагревании и ударе.

Следует иметь в виду, что всем известная **щавелевая кислота НООССООН** и её соли (**оксалаты**) способны детонировать от мощного капсюля. Благодаря высокой термолабильности многие из них (**оксалат натрия, бария и стронция**) широко применяются в пиротехнике, особенно для приготовления составов цветных огней. Мы к ним ещё вернёмся.



✓ Оксалат серебра  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (**щавелевокислое серебро**) – бесцветные тяжёлые многогранники ( $d = 5,029$ ), почти не растворимые в воде (0,0034%)<sup>18</sup>), растворимые в цианидах и водном аммиаке. Выше 140°C и при сильном ударе взрывается.

Ещё египетские жрецы научились готовить так называемые «**фараоновы змеи**». Считают, что основным их компонентом был **роданид ртути (II)**. При поджигании такой змейки во время ритуальных обрядов, создавалась иллюзия, что она оживала. На виду



изумлённой публики огненная змея начинала извиваться, выползая из собственного тела, усеянного голубоватыми искорками.

Если Вы захотите повторить подвиг заклинателей огненных змей, придётся приготовить роданид или, как его сейчас принято называть, «тиоцианат ртути (II)».

*Этот продукт несложно получается обработкой водного раствора нитрата либо хлорида ртути (II) (сулемы) раствором роданида калия или аммония, взятых в эквимолярном количестве.*

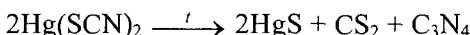


*Например, к 20 мл раствора, содержащего 3 г нитрата ртути, прилейте 10 мл раствора, включающего 2 г роданида калия (он применяется в фотографии). Выпавший тяжёлый белый мелкоигольчатый осадок отфильтруйте, промойте на фильтре водой и высушите. Небольшой избыток роданида калия с одной стороны повышает количество образуемого продукта, однако способствует усилению его растворимости, поэтому увлекаться им не следует.*

Смешивая роданистую ртуть с несколькими каплями крахмального клейстера, сформируйте «палочку» и дайте ей высокнуть.



*Соединения ртути токсичны, поэтому приготовленное изделие желательно поджигать на открытом воздухе. Змейка эффектно горит синим искристым пламенем, причудливо извиваясь и многократно увеличиваясь в объёме, напоминая выползающую огненную змею:*



Имейте в виду, что при описанной загрузке это изделие больше похоже на нашего Змея-Горыныча, только в раннем детстве.

Некоторые тиоционаты (роданиды) тяжёлых металлов вполне стабильны при нагревании и механическом воздействии, так **медная соль (I)**  $\text{CuSCN}$  в качестве стабилизатора горения входит в некоторые составы спичечных «головок» и даже в твердотопливные ракетные композиции (мы ещё вернёмся к ней в разделе фейерверков).

✓ Тиоцианат (роданид) ртути (II)  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  (роданистая или тиоциновокислая ртуть) - бесцветные (в мелком состоянии белые) тяжёлые ( $d = 5,3$ ) игольчатые кристаллы, плохо растворимые в воде ( $0,07\%$ <sup>25</sup>), растворимые в ацетоне и растворах тиоцианатов. Разлагается при  $165^\circ\text{C}$ .



## Глава 12. Грозный, но очень лёгкий

### 12.1. Воздушный извозчик

**В**зрывчатые газы и их смеси имеют ограниченное промышленное применение, однако представляют грозную силу. Достаточно вспомнить незапланированные взрывы рудничного газа (метана) или пропан-бутановой смеси в жилых домах.

Воздух становится взрывоопасным при содержании в нём всего нескольких объёмных процентов сероуглерода или медицинского эфира.

В основе принципа действия вакуумной бомбы также лежит синхронный поливзрыв газов или аэрозолей.

Кислородно-водородная смесь (по объёму 1:2) не зря получила название «гримучий газ». Скорость её детонации 2,83-3,25 км/с, что почти в 10 раз превышает скорость звука.



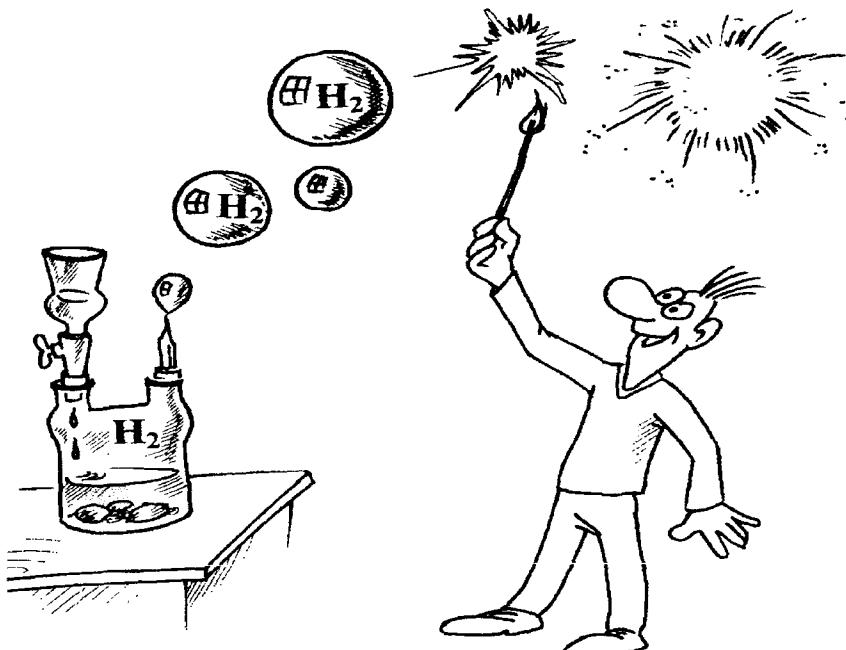
Как Вы знаете, первые аэростаты и дирижабли наполнялись водородом или светильным газом (его смесью с метаном и окисью углерода). Чтобы представить себе настроение астронавтов проведём эксперимент.

**⚠ Надуйте детский резиновый шарик водородом. Конечно, проще такой шарик купить. Но можно надуть его самостоятельно. Для этого в бутылку из-под шампанского аккуратно влейте на 1/3 объёма разбавленной серной кислоты, всыпьте 20-30 г железных опилок и плотно наденьте на горлышко резиновый шарик – лучше его подвязать. Очень мелкие опилки типа «железа восстановленного» лучше не использовать, потому что реакционная масса сильно пенится или тогда добавьте к ней полстакана водки. Через некоторое время раздувшийся шар перетяните ниткой, снимите с бутылки и подвяжите к нему метровый отрезок стоптина или суровой нитки, пропитанной сильным окислителем (калийной селитрой, бертолетовой солью, перхлоратом калия и др.) и тщательно высушенной.**

Осталось поджечь огнепровод, выпустить шар на свободу и через минуту он взорвётся. Если водород чистый – он сгорит голубым пламенем



без сильного взрыва. В квартире такой «дирижабль» лучше не запускать.

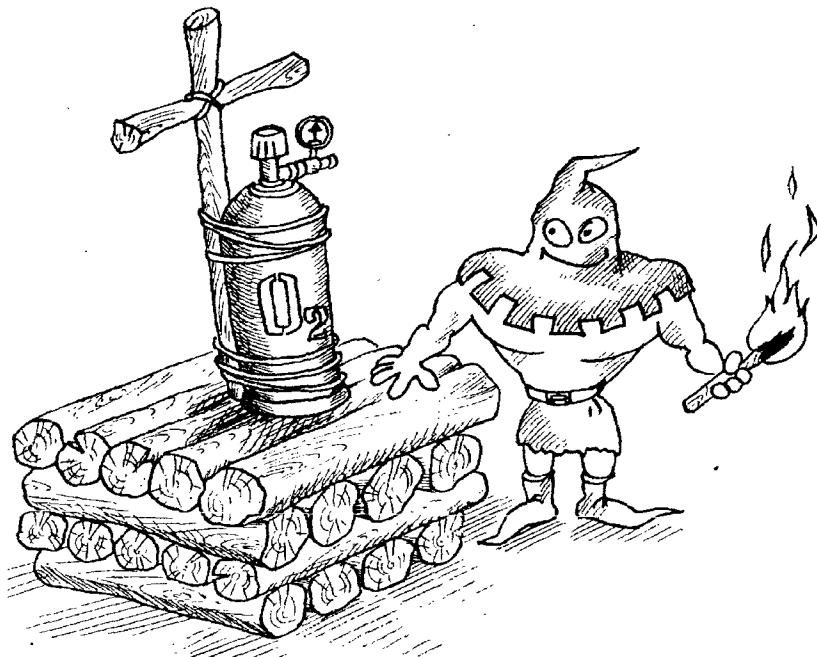


Ещё проще надуть водородом мыльные пузыри. Тонкое отверстие трубочки, через которую выходит водород, смажьте мыльным раствором, предварительно добавив в него немного глицерина. В этом случае Вы сможете сэкономить: бикфордов шнур для воспламенения таких шаров не понадобится.

## 12.2. Туманист в поисках работы

**И**звестно ли Вам, что основные взрывные работы при строительстве главной стойки первой пятилетки Днепрогэса (1927-1933) были выполнены на жидком кислороде. Впервые такие смеси (**оксиликвиты**) в Германии испытал К. Линде (1897). Он пропитывал кизельгуровые патроны с керосином или нефтью жидким воздухом, обогащённым кислородом.

Уже через 2 года (1899) с помощью оксиликвитов был пробит Симплонский туннель. С появлением жидкого кислорода промышленное значение оксиликвитов возросло.



Во Франции их широко использовали при добыче железной руды в Лотарингии и Силезии, в Мексике – для разработки калийных копей, а в США с 1926 для освоения месторождений антрацита стали активно применять угольные брикеты, пропитанные жидким кислородом.

|| В нашей стране первые **оксиликвity** применили в Криворожском бассейне. До 1956 г. Норильская никелевая руда добывалась с помощью оксиликвитных патронов из прессованного торфа.

Главным недостатком этих ВВ является их очень низкая живучесть, связанная с испарением кислорода. Уже через 10 минут они существенно теряют бризантные свойства. В качестве их детонатора используют азид свинца и электrozапал, но не применяют гремучую ртуть, так как образование водного конденсата при испарении часто

вызывает отказы. Оксиликвиты весьма чувствительны к открытому пламени.

**Жидкий кислород** (голубая жидкость, кипящая при -193°C) долгое время оставался основным окислителем в жидкотопливных системах ракет.

То, что горение в воздухе происходит благодаря присутствию кислорода, знают все. Лишним напоминанием тому является древнейший опыт Филона, описанный ещё за 100 лет до появления Иисуса. В современном исполнении он может выглядеть так.



Установите в блюдце горящую свечу, налейте немного воды и накройте свечку перевёрнутым стаканом. Скоро свеча погаснет, а вода соберётся под стаканом. Если его перед этим использовали для переливания горячительных напитков, опыт получается ещё лучшее (если уж «филонить», так с толком).

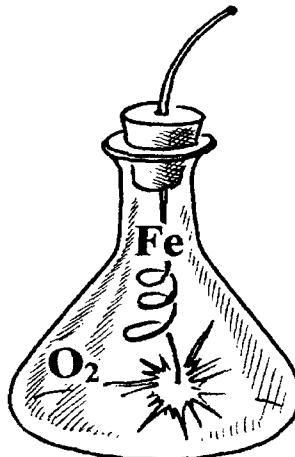
В среде кислорода воспламеняется тлеющая лучинка и многие металлы. Оказывается, при желании можно легко поджечь даже железо.



Достаточно накалить кончик железной проволоки или пристрепить к нему зажжённую спичку и направить воздушную струю из кислородной подушки. Железо загорится, разбрасывая ослепительно-яркие искры, и никакой «бенгальский огонь» с ним не сравнится.

Для получения кислорода можно прокалить в пробирке перманганат калия или бертолетову соль с двуокисью марганца (2:1). А если использовать перекись водорода (можно гидроперит) или водную суспензию хлорной извести с добавлением двуокиси марганца, то кислород выделяется без нагревания.

Следует знать, что железо, покрытое горючесмазочными материалами, в среде кислорода воспламеняется без предварительного нагревания! В этом убедились те, кто в нарушение инструкции пытались обработать обычной смазкой редуктор кислородного баллона.



Куда более агрессивно ведёт себя синий газ **озон** ( $O_3$ ). Он не только позволяет себе дырки в небе, но и одним соприкосновением вызывает детонацию нитроглицерина, хлористого и йодистого азота. Быстрое нагревание этого газа или внезапное сжатие приводит к взрыву, при этом температура при постоянном объёме достигает потрясающей величины  $3980^{\circ}\text{C}$ , способной испарить всё вокруг. Газообразный озон может спонтанно детонировать при содержании в воздухе свыше 9%.

Ещё опаснее ведёт себя **жидкий озон** тёмно-фиолетового цвета и твёрдый чёрно-синий, которые по праву можно отнести к инициирующим ВВ, вот только эксплуатировать их удобнее даже не на Северном полюсе, а где-то, скажем, на Марсе или Сатурне.

Другое дело – смеси жидкого озона с горючими веществами напористом сорбенте (**озоликвиты**), которые исключительно взрывоопасны. В своё время эквимолярная смесь озона с ацетиленом

предлагалась в качестве наиболее «энергичного» ВВ, но из-за высокой чувствительности к трению и удару, а также непредсказуемому поведению, так и не нашла применения.

Со многими органическими веществами (бензолом, каучуком и др.) озон образует особовзрывчатые **озониды**, например, озобензол.

-  ✓ Озобензол – белое кристаллическое вещество, детонирующее при 50°C или даже при лёгком трении. ВВ необычайно большой мощности, которое практически не используется для взрывных работ из-за очень высокой чувствительности.

Обработкой двуокиси азота озоном получается очень неустойчивое белое вещество состава  $\text{NO}_3$ , детонирующее при ударе.

-  ✓ Озониды аммония  $\text{NH}_4\text{O}_3$  и щелочных металлов общей формулы  $\text{MeO}_3$  – красные кристаллические вещества, сильнейшие окислители. При медленном нагревании выше 60°C они выделяют озон, а на воздухе постепенно превращаются в карбонаты, выделяя кислород. Эти озониды бурно гидролизуются водой. При ударе и резком нагревании они детонируют. Их получают обработкой гидроксидов озонированным кислородом.

### 12.3. Сжигающий воду

**В**идимо, синица, обещавшая поджечь море, знала толк в химии. Вам не приходилось видеть, как горит вода? Это интересное зрелище. Горячая вода в струе **фтора** самовоспламеняется и сгорает бледно-фиолетовым пламенем. Если же давление фтора увеличить, то водяное пламя станет ослепительно ярким, как электрическая дуга.

 В атмосфере фтора загорается древесина, аморфный уголь, кремний и многие металлы, а противопожарный асbestosовый коврик горит даже ярче, чем ацетиленовая сварка.

Газообразный **хлор** ведёт себя спокойнее, но в его среде также воспламеняется аммиак и взрывается гидразин.

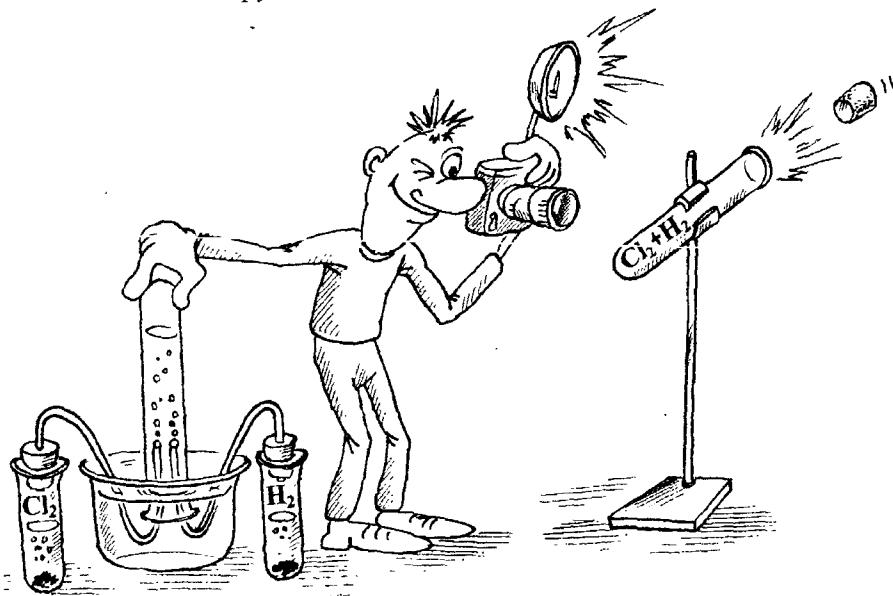
 Достаточно капнуть в колбу с хлором несколько капель **нашатырного спирта**, как начнётся потрескивание и появится белый туман **нашатыря**.

Спровоцировать взрыв некоторых газовых смесей с хлором может даже яркое освещение. Убедитесь сами.



Толстостенную стеклянную пробирку под водой заполните смесью равных объёмов водорода и хлора, закройте её пробкой и поместите в металлическую сетку или гильзу с небольшим отверстием у основания. Если к такой «мортаре» поднести зажжённую магниевую стружку со стороны открытого дна пробирки, произойдёт взрыв. В лучшем случае вылетит только пробка. Реакцию можно спровоцировать даже сильной фотовспышкой с близкого расстояния.

Для получения исходных газов всыпьте 3 г железных опилок в одну пробирку и столько же перманганата калия в другую. Влейте в них по 5 мл соляной кислоты (1:1) и закройте пробками с газоотводными трубками.



Если вместо хлора в последнем опыте использовать фтор, то яркое освещение и не понадобится. Об этом доложил коллегам первооткрыватель этого «газа-убийцы» знаменитый французский химик Анри Муассан (1852-1907), закончивший эксперимент с одним глазом.

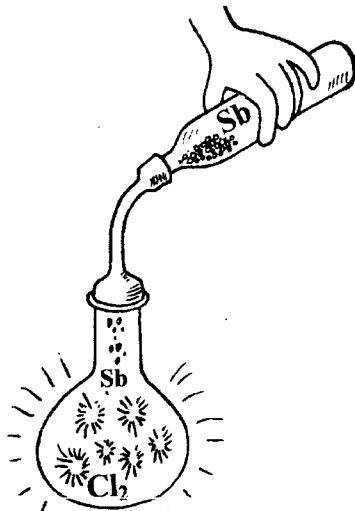
Газообразный хлор вызывает самовоспламенение многих органических веществ и металлов.

**⚠** Достаточно смочить ватку тёплым скотчидаром и осторожно внести её в пробирку с хлором. Она загорится коптящим пламенем.

**⚠** Если же в банку с газообразным хлором всыпать опилки меди или бронзы, они вспыхивают ярко-зелёнымиискрами.

Порошок сурьмы в хлоре самовоспламеняется белым искристым дождём с лунным оттенком. Лучше такой фейерверк сжигать в замкнутом сосуде.

**⚠** Тонко истолчённую сурьму всыпают в бутылку, горлышко которой соединено толстой резиновой трубкой с колбой, наполненной хлором. Сурьму подсыпают небольшими порциями, приподнимая бутылку. Прежде чем сгореть, тысячи песчинок раскаляются добела, на миг освещая пространство.



Склонностью к детонации также обладают оксиды хлора. От нагревания, удара или при контакте со многими органическими веществами они взрываются.

- i** ✓ **Оксись хлора**  $\text{Cl}_2\text{O}$  – желтовато-бурый газ с запахом хлора; открыта Беларом (1824). Легко сгущается в красно-коричневую жидкость ( $t_{\text{кип}} 2^{\circ}\text{C}$ ) и может взорваться при перемешивании, переливании или слабом нагревании, а также в контакте с фосфором, серой, углем, аммиаком, многими органическими веществами и иногда даже от соприкосновения с индифферентными порошками.
- ✓ **Двуокись хлора**  $\text{ClO}_2$  – жёлтый газ или красно-бурая жидкость; впервые получена Ченевиксом и подробно исследована Дэви (1815);  $t_{\text{кип}} 10^{\circ}\text{C}$ . Известен кристаллогидрат  $\text{ClO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Взрывается выше  $60^{\circ}\text{C}$  или при ударе. Воспламеняется (часто со взрывом) в присутствии серы, фосфора, сахара, растительных смол и крахмала. Фосфор в её присутствии горит даже под водой.

Для осуществления этого оригинального опыта всыпьте на дно стакана с водой тонкий слой бертолетовой соли, а на неё положите кусочек красного фосфора и с помощью пипетки



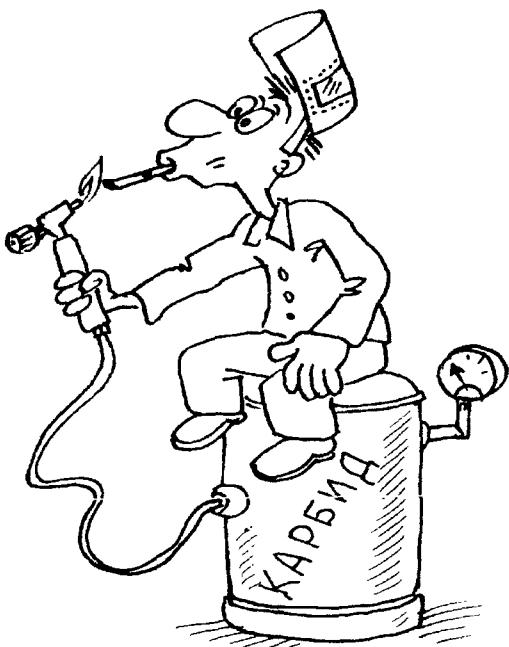
тонкой струйкой по стенке осторожно (!) прилейте немного концентрированной серной кислоты. Выделившаяся двуокись хлора воспламенит фосфор ярким белым пламенем под водой. При использовании аморфного красного фосфора в виде рассыпчатого порошка реакция протекает более энергично. В любом случае этот эксперимент относится к категории экстремальных и при его проведении нужно тщательно соблюдать правила безопасности.



- ✓ Трёхокись хлора (хлортриоксид)  $\text{ClO}_3$  и  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  – тёмно-красное масло ( $t_{\text{кип}} 3^\circ\text{C}$ ). Детонирует при ударе и взаимодействии с водой.
- ✓ Хлориный аигидрид  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  – бесцветная маслянистая жидкость ( $t_{\text{кип}} 80^\circ\text{C}$ ); с серой, фосфором и опилками при обычных условиях реагирует относительно слабо, зато взрывается при контакте с йодом.
- ✓ Фториды хлора характеризуются исключительной реакционной способностью. В парах трёхфтористого хлора  $\text{ClF}_3$  ( $t_{\text{кип}} 12^\circ\text{C}$ ) самовоспламеняется даже стеклянная вата, глинозём и жжёная магнезия. Известны попытки применения этого вещества в качестве окислителя ракетного топлива и зажигательного средства в военном деле.

## 12.4. Сварщик с характером

**Э** тот газ слишком энергичен, чтобы просто работать. Иногда он об этом напоминает.



Многие даже не подозревают, что **ацетилен**, применяемый для газосварки, под действием капсюля взрывается не хуже тротила и устойчиво детонирует от раскалённой металлической спиралей под давлением выше 2 атмосфер. Для взрыва жидкого ацетилена достаточно искры, не говоря о его воздушных смесях, которые образуются при неправильном хранении карбидов и часто становятся причиной аварий.

Впервые оценил его дурной нрав химик Э.

Дэви (1836), случайно выделив ацетилен из **карбида калия**  $K_2C_2$ .

Сегодня его бойкий характер знает каждый мальчишка, запускавший консервную банку с помощью **карбида кальция**  $CaC_2$ .

**STOP** Достаточно слегка смочить водой небольшой кусочек этого чудесного вещества, накрыть его дырявой банкой из-под сгущёнки и поднести к отверстию фитиль на длинной палке. Банка с шумом взлетит вверх. Если же газа выделяется много и он вытеснит воздух из банки, то приспособление превратится в коптящий огненный вулкан. Но Вы так ни в коем случае не делайте, потому что выделяющаяся в ходе реакции известье при попадании на кожу и в глаза может вызвать ожоги. Эта же банка легко может угодить прямо в лоб.





Ацетилен детонирует в контакте с расплавленным калием, образуя, в том числе карбид  $K_2C_2$ .

В присутствии хлора ацетилен взрывается. Хотите увидеть?



*берите две пробирки с газоотводными трубками. В одну пробирку помес-*



*тите кусок кар-*



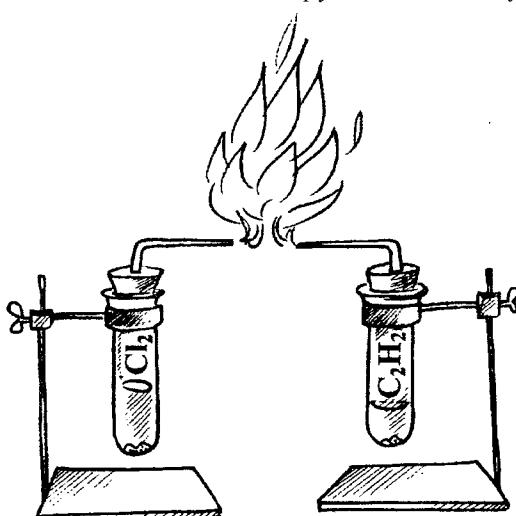
*бida кальция и прилейте 2-3 мл воды, а в другую всыпьте 2 г пер-*

*манганата калия или столько же хлорной извести и прилейте 2-3 мл концентрированной соляной кислоты. При сближении концов газоотводных трубок наблюда-*



*ются вспышки с хлопками и копо-*

*тью.*



Карбид магния  $MgC_2$  при нагревании выше  $600^{\circ}C$  разлагается с выделением углерода и  $Mg_2C_3$ , который в свою очередь при увлажнении раскаляется и сгорает на воздухе.

Значительно взрывоопаснее «соли» ацетилена с тяжёлыми металлами (**карбиды, ацетилениды или ацетилиды**).



✓ Ацетиленид серебра  $\text{Ag}_2\text{C}_2$  представляет собой тяжелый сероватый аморфный порошок, который при хранении приобретает коричневую окраску. Он плохо растворим в воде, разлагается соляной кислотой и цианидами. Обычно, его получают воздействием ацетилена на порошкообразное серебро или аммиачный раствор его нитрата, а также взаимодействием карбида кальция со спиртовым раствором нитрата серебра. Он легко детонирует при ярком освещении, ударе или нагревании выше  $140^\circ\text{C}$ .



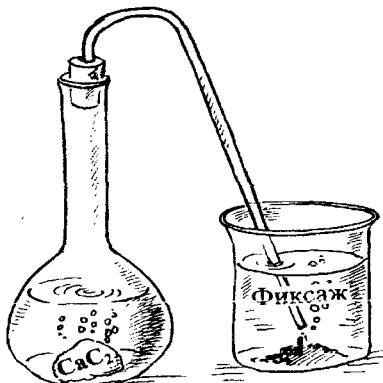
*Хотите получить этот экзотический продукт и увидеть его в работе? В пробирку с газоотводной трубкой поместите 1 г карбида кальция и прилейте немного воды.*



*Пропустите выделяющийся ацетилен через «отработанный» раствор фиксажа для чёрно-белой фотографии.*



*Выпавший осадок отфильтруйте и высушите, избегая прямых солнечных лучей. Порошок взрывается при приближении горячей магниевой стружки, только укрепите её на конце длинной палки. Ещё эффектнее ацетиленид серебра детонирует от яркой фотовспышки.*



✓ Ацетиленид ртути (II)  $3\text{HgC}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  – белый тяжёлый порошок ( $d = 5,3$ ), не растворимый в воде и большинстве органических растворителей, взрывается при нагревании и ударе.

✓ Ацетиленид меди (I)  $\text{Cu}_2\text{C}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  – коричневый аморфный порошок, реагирующий с кислотами и цианидами с выделением ацетилена; трудно растворим в воде и большинстве органических растворителей. Получают пропусканием ацетилена через аммиачный раствор солей меди (I). Существует в виде моногидрата, который дегидратируется при  $80\text{--}100^\circ\text{C}$  над  $\text{CaCl}_2$ . Детонирует при ударе, нагревании ( $\sim 120^\circ\text{C}$ ), сильном освещении (магниевая вспышка) и в контакте с окислителями, например, хлором.

✓ Ацетиленид меди (II)  $\text{CuC}_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  получают взаимодействием ацетилена с аммиачным раствором медного купороса. Вишнёво-бурый осадок, в свежем виде разлагается разбавленными кислотами с выделением ацетилена, при высушивании детонирует.

Кстати, аналогичным образом можно получить **ацетиленид золота**  $\text{Au}_2\text{C}_2$  – чрезвычайно взрывчатый жёлтый порошок, детонирующий при ударе, нагревании, трении и действии сильных окислителей (вот уж поистине царское ВВ).

Повышенной склонностью к детонации обладают некоторые органические производные ацетилена.

- ✓ **Диацетилен**  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$  – подвижная легкокипящая жидкость или бесцветный газ;  $t_{\text{пл}} -36^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 10,3^\circ\text{C}$ ;  $d = 0,736$ ; растворим в большинстве органических растворителей; плохо растворим в воде (4,6:1 при  $25^\circ\text{C}$ ). Взрывоопасен, особенно под давлением. В жидком виде легко детонирует от удара или искры.
- ✓ **Дибромацетилен**  $\text{BrC}\equiv\text{CBr}$  – подвижная жидкость;  $t_{\text{пл}} -25-23^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 76^\circ\text{C}$ ; растворим в этаноле и эфире; не растворим в воде. При нагревании в присутствии следов кислорода взрывается.
- ✓ **Дихлорацетилен**  $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$  – бесцветная подвижная жидкость;  $t_{\text{пл}} -66-64^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 32-33^\circ\text{C}$ ;  $d = 1,261$ ; при нагревании воспламеняется со взрывом.
- ✓ **Хлорацетилен (хлористый этинил)**  $\text{ClC}\equiv\text{CH}$  – самовоспламеняющийся на воздухе газ;  $t_{\text{кип}} -32-30^\circ\text{C}$ ; высоко токсичен. Взрывается при нагревании.
- ✓ **Ацетилендинитрил (субнитрид углерода)**  $\text{NCC}\equiv\text{CCN}$  – бесцветное легкоплавкое кристаллическое вещество, способное детонировать;  $t_{\text{пл}} 21^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 77^\circ\text{C}$ . Его сжигание в атмосфере кислорода даёт температуру  $\sim 5000^\circ\text{C}$  и удельный импульс 310 секунд. Перспективное горючее в ракетостроении.

## 12.5. Хранитель вечного молчания

**П**риступая к изучению алхимии, представители её оккультного крыла – неофиты давали клятву молчания над персиковой ветвью. Выбор растения был не случайным: косточки всего подсемейства сливоевых (*Prunoideae*) содержат ядовитый гликозид амигдалин, легко отщепляющий при гидролизе смертоносную синильную кислоту.

Во все времена она была символом «ядовитости», однако при определённых обстоятельствах **синильная кислота**  $\text{HC}\equiv\text{N}$  ( $t_{\text{кип}} 25^\circ\text{C}$ ) может стать не только причиной отравления, но и грандиозного взрыва. Эта проблема возникла, когда её для промышленных нужд стали синтезировать в больших количествах.



Известны трагические случаи, когда железнодорожные цистерны с синильной кислотой детонировали (!) в результате неуправляемой экзотермической полимеризации. Трагедия усугублялась выбросом в атмосферу смертоносных паров.

Дело в том, что в железной ёмкости да ёщё в присутствии влаги реакция начинается практически сразу. Также этому способствуют примеси аммиака или щёлочи. Жидкость желтеет, становится коричневой и, даже если не взорвётся, превращается в чёрно-бурую массу. Поэтому в качестве стабилизатора синильной кислоты применяют кислоты, их хлорангидриды, а ёщё лучше галогенцианы или оксалаты кобальта и никеля.

Некоторые **цианиды** (соли синильной кислоты) детонируют при нагревании, так, например, **цианид никеля**  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  при  $420^\circ\text{C}$  претерпевает взрывной распад.

Известны **комплексные изоцианиды**, самовозгорающиеся на воздухе  $\text{K}_8[\text{Co}_2(\text{CN})_8]$ .

Цианиды входят в состав некоторых взрывчатых веществ, в частности, жёлтая кровяная соль  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  применяется в производстве **галлоксилина** (сост. 7) и **белого пороха д'Ожайда** (сост. 39).

Газ **циан** ( $\text{CN}_2$ ) способен детонировать аналогично ацетилену, причём, теоретическая температура его взрывного разложения в адиабатическом режиме (при постоянном объёме) превышает все мыслимые показатели ( $\sim 7500^\circ\text{C}$ ).

Не менее интересны органические производные синильной кислоты – **нитрилы**, в ряду которых выявлены перспективные ВВ и компоненты ракетного топлива.

- ✓ **Ацетонитрил**  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$  – бесцветная жидкость;  $t_{\text{пл}} -45^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 82^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{всп}}$   $6^\circ\text{C}$ ;  $d = 0,786$ . Растворяет нитроцеллюлозу. Перспективное горючее для жидкотопливных ракет: в токе кислорода развивает удельный импульс 303 секунды и температуру горения  $4400^\circ\text{C}$ .
- ✓ **Комплексы ацетонитрила с металлами** взрывоопасны. Так, перхлоратный комплекс меди (I)  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$  ( $t_{\text{пл}} 175^\circ\text{C}$ ) детонирует при нагревании выше  $205^\circ\text{C}$  или от удара.
- ✓ **Тринитроацетонитрил** («тринитроэтанинитрил»)  $(\text{NO}_2)_3\text{CC}\equiv\text{N}$  – пастообразный продукт ( $t_{\text{пл}} 41,5^\circ\text{C}$ ), получаемый нитрованием на холоде изоциануровой кислоты или её солей. Мало чувствителен к удару, детонирует при  $220^\circ\text{C}$  или при действии взрывателя.



## 12.6. Взрывной угар

**В** своё время Клеман и Дезорм разработали газогенератор, преобразующий древесные отходы в недорогое газообразное топливо для двигателя, так называемый «генераторный газ», представляющий в основном **окись углерода**:  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ .

Ещё более важным их изобретением стала высококалорийная смесь – «**водянной газ**», образуемая восстановлением воды раскалённым углем:  $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ .

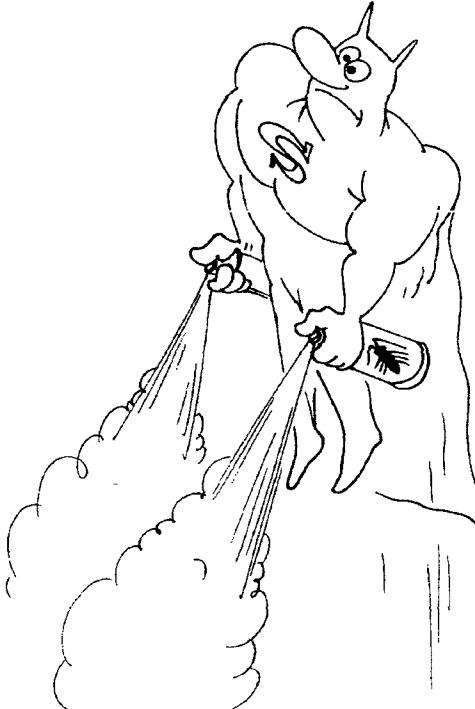


Некоторые любители поддать пару в сауне эту реакцию на-  
верняка уже освоили, хотя и не без жертвоприношений....  
Вспомнили? Точно... Это когда у Вас болела голова.

Взаимодействием

окиси углерода с металлами получают их **карбонилы**, многие из которых обладают взрывчатыми свойствами либо склонны к самовоспламенению. При разложении они выделяют угарный газ, что делает обращение с ними ещё опаснее. Выделяющийся при этом металл часто пирофорен (воспламеняется на воздухе) и может стать причиной пожара.

Обработкой **карбонила никеля**  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  окисью азота под давлением получается странный голубой порошок состава  $\text{Ni}(\text{NO})\text{NO}_2$ , не растворимый в воде, растворимый в хлороформе. Его термический распад выше  $90^\circ\text{C}$  сопровождается ярким свечением.



-  ✓ **Гексакарбонил хрома**  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  – бесцветные диамагнитные ромбические призмы;  $d = 1,77$ ;  $t_{\text{пл}} 151\text{--}152^\circ\text{C}$  в запаянном капилляре. Растворим в хлороформе, четырёххлористом углероде, бензоле и эфире; плохо растворим в этаноле и уксусной кислоте; не растворим в воде. Медленно разлагается на свету. При  $210^\circ\text{C}$  детонирует, образуя металлический хром и угарный газ. Используют для хромовых покрытий.
- ✓ **Гексакарбонил ванадия**  $\text{V}(\text{CO})_6$  – зелёный порошок, самовоспламеняющийся на воздухе; в инертной среде разлагается при  $70^\circ\text{C}$ .
- ✓ **Карбонилгидрид железа**  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  – бесцветное вещество ( $t_{\text{пл}} -70^\circ\text{C}$ ) с тощнотворным запахом. Получают действием щелочей на пентакарбонил железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . На воздухе самовоспламеняется. Его натриевая соль  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  также пирофорна.

Обработкой щелочных металлов окисью углерода образуются производные оксиацетиlena  $\text{MeOC}\equiv\text{COMe}$  ( $\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_2$ ), а выше  $250^\circ\text{C}$  – гексаоксибензола  $\text{Me}_6\text{C}_6\text{O}_6$ . Эти вещества гигроскопичны и пирофорны, с водой реагируют очень бурно вплоть до взрыва.

 Для получения взрывчатого пирофорного **оксиацетиленида калия**  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_2$  проще прокалить смесь поташа  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с углем (5:1) в пробирке, прикрытой ватным тампоном. Готовый порошок превратится из чёрного в бледно-серый. В ходе реакции выделяется  токсичный угарный газ без запаха, поэтому нагревание проводят под тягой! После остывания достаточно осторожно высыпать продукт из пробирки, чтобы он загорелся на воздухе мелкими фиолетово-красными вспышками. Если же оставить приготовленный пирофор в открытой пробирке, он может самовоспламениться, особенно во влажном воздухе.

## Глава 13. Секретное оружие блондинок

 Бывалые химики знают, насколько опасной может оказаться встреча в химической кладовке со старой бутылкой, содержащей на дне, вместо улетучившегося эфира, красивые как бриллианты кристаллы. Не задумываясь, вызывайте сапёров и не пытайтесь извлечь это сокровище, зажав бутылку между ног. Дело в том, что многие образовавшиеся **пероксиды (перекиси)**, а это именно они, по силе взрыва значительно превосходят нитроглицерин и для их детонации порой достаточно потревожить пробку.



Впервые органические перекиси были получены Броли (1859), хотя их особая взрывоопасность и связанные с этим трудности в изучении свойств отодвинули сообщение об открытии почти на 5 лет.

Автоокислению подвержены многие классы органических соединений: это и простые эфиры, в том числе гетероциклические (например, тетрагидрофуран), олефины с атомом водорода в аллильном положении (к примеру, циклогексен), вещества с винильным атомом водорода (в частности, метилакрилат), диеновые производные (например, изопрен), различные альдегиды, кетоны и др.

Особую опасность представляют образующиеся со временем или при действии окислителей **гидропероксиды** (в том числе *зем*-дигидропероксиды), **диалкилпероксиды** (в том числе кольцевые и полимерные), а также **озониды**. Не так давно описаны взрывчатые вещества, содержащие цепочки из 3-х и даже 4-х последовательно связанных кислородных атомов (**триоксиды** и **тетраоксиды**).



Механизм окисления этих веществ сложен и неоднороден, но чаще всего на первой стадии включает образование гидропероксидов, многие из которых (особенно третичные) сравнительно устойчивы, но нагревать их никто не рекомендует, да и мало кто решается. В основном, это жидкости с резким запахом, которые легко по-

ражают кожу и очень опасны при попадании на слизистые оболочки и особенно в глаза.

Далее они превращаются в более взрывоопасные димерные и **полимерные пероксиды**. Кстати, окисление медицинского эфира (наиболее частого виновника подобных трагедий), как установили немецкие химики А. Рихе и Р. Майстер (1931), приводит к образованию взрывчатого **полимерного пероксида этилидена**.

 В свежеперегнанных эфирах пероксиды можно обнаружить уже через неделю. Они дают положительную реакцию с йод-крахмальной бумагой, голубое окрашивание в присутствии бихроматов в кислой среде и красное при добавлении бесцветного гексатиоцианоферрата (II) натрия  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ .

Пожалуй, наиболее опасными являются пероксидные производные кетонов.

Рецепт печально знаменитой **перекиси ацетона** (**дипероксид пропанона, трициклоацетонпероксид, ТЦАП** или просто «**киса**»), открытой Ричардом Вольфенштейном (1895), на счету жертв которой далеко не один «юный химик», весьма прост. По мере изучения строения этого соединения менялись и его названия от дипероксида ацетона до трициклоацетонпероксида. Неизменным оставался только дерзкий и злопамятный характер этого взрывчатого вещества.



Достаточно слить по несколько миллилитров охлаждённого (!) ацетона и 30% перекиси водорода (пергидроль), а в качестве катализатора прибавить 2-3 капли концентрированной соляной кислоты. Температура реакционной массы не должна подниматься выше 35-40°C. Природа кислоты столь существенного значения в данном случае не имеет, и для реакции часто применяют серную, азотную, ортофосфорную и даже хлорную кислоту. Уже через несколько часов выпадает похожий на снег мелкокристаллический осадок. Его отфильтровывают. Чтобы исключить в дальнейшем возможность самоподрыва, осадок промывают 5% бикарбонатом натрия, водой, а затем слегка ацетоном и сушат при комнатной температуре.

«Бывалые» пиротехники для повышения выхода продукта оставляют реакционную массу в темноте на сутки и более. Самые



отчаянные из них влажные кристаллы после промывки водой не сушат, так как это вещество медленно испаряется даже при комнатной температуре, а осторожно плавят на водянной бане. Оставшуюся после застывания воду сливают. Вот этого Вам категорически делать не надо!



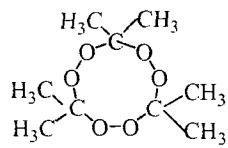
Для очистки продукт иногда кристаллизуют из медицинского эфира. Использовать открытый огонь в этом случае категорически запрещено! Пероксид получается в виде крупных, красивых, прозрачных, бесцветных кристаллов правильной геометрической формы, очень похожих на горный хрусталь, в отличие от которого, детонирующих даже от прикосновения сигареты.

Вместо пергидроля можно использовать таблетированный гидроперит (пергидрит)  $(\text{NH}_2)\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , которым блондинки осветляют волосы, а врачи лечат ангину. Иногда для этого синтеза применяют отбеливатели для тканей типа персоль (перкарбонат натрия)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  либо пероксиды металлов.

Механизм этой реакции довольно сложный и включает несколько стадий. Вначале образуется дигидропероксипропан, который под действием кислоты превращается в дипероксид ацетона (дигидроизопропилпероксид). При взаимодействии этих продуктов получается трициклоацетонпероксид.

Учитывая, что жертвами перекиси ацетона стали по крайней мере два призёра Всесоюзной олимпиады по химии, хочу строго предупредить: не добивайтесь роста крупных кристаллов (!), для чего используйте только концентрированные растворы ингредиентов и не оставляйте надолго (более суток) не отфильтрованный осадок. И уж тем более не применяйте для этого эксперимента стеклянную посуду.

✓ Перекись ацетона (трициклоацетонпероксид, дипероксид или пероксид ацетона, дипероксид пропанона, ТЦАП, «киса» и даже «бульдышник») – бесцветное кристаллическое вещество,  $t_{\text{пл}} 93^\circ\text{C}$  ( $97^\circ\text{C}$ ), практически не растворим в воде, растворим в ацетоне и эфире. Медленно испаряется даже при комнатной температуре. При длительном хранении (особенно на свету) частично разлагается на уксус и ацетон. Не коррозирует металлы, только слегка воздействует на свинец. Инициирующее ВВ. Детонирует при растирании, ударе, действии кислот и нагревании выше  $140^\circ\text{C}$ .



Готовый продукт относительно устойчив при обычных условиях хранения и даже испаряется без разложения. Он легко детонирует при растирании или ударе, хотя механическая чувствительность его кристаллов несколько меньше, чем у азода свинца. Переплавленный (литой) продукт более чувствителен к удару, при этом его детонационные характеристики возрастают. Тротиловый эквивалент ТЦАП составляет 0,7, а в пластичном виде – 0,9. Скорость его детонации 3,7 км/с (при  $d = 0,5$ ) и 5,3 км/с (при  $d = 1,18$ ). Навеска 0,8 г кристаллического пероксида ацетона даёт при взрыве до 46 г дробленого песка, плавленый продукт или прессованный под давлением 500 кг/см<sup>2</sup> «работает» ещё лучше – 50,5 г, в то время как азид свинца в этом стандартном teste значительно уступает (29 г).

Непрессованный «снегообразный» пероксид ацетона в виде небольшой кучки при поджигании не детонирует, а резко сгорает с хлопком и вспышкой. Однако достаточно завернуть его даже в бумагу, чтобы при поджигании произошёл взрыв. Крупные кристаллы и плавленый продукт в этих условиях детонируют не раздумывая.

Следует иметь в виду, что продукт склонен к перепрессовке. Так, сжатый под давлением выше 2000 кг/см<sup>2</sup> пероксид ацетона энергично горит, но не детонирует.

Для пластификации пероксида ацетона помимо его плавления (что крайне опасно!) применяют нитроцеллюлозный лак и даже пироксилин.

Аналогично получаются взрывчатые **перекиси метилэтилкетона** ( $d = 1,042$ ,  $t_{пл} 100^{\circ}\text{C}$ ) и **ацетальдегида** ( $t_{пл} 63^{\circ}\text{C}$ ), которые детонируют от удара, трения и нагревания выше точки плавления.

В ряду взрывчатых перекисных соединений особое место занимает **гексаметилентрипероксиддиамин** или просто ГМТД. Это мощное бризантное ВВ по дробящему действию значительно превосходит гремучую ртуть. Скорость его детонации в пределах 4,56–5,1 км/с. Фугасные свойства этого продукта оставляют желать лучшего: расширение бомбы Трауцля составляет всего 140 мл. ГМТД детонирует от трения и нагревания, хотя чувствительность его к удару несколько ниже, чем у гремучей ртути. Продукт очень восприимчив к лучу огня. Интересно, что в непрессованном виде на открытом воздухе этот пероксид сгорает с громким хлопком и

вспышкой, зато в бумажной гильзе в контакте с искрой он взрывается. ГМТД даже при высоком давлении не перепрессовывается. Для детонации этого продукта достаточно капнуть на него концентрированную серную кислоту или бром. Промышленное применение этого вещества ограничено его неприятным свойством вызывать коррозию металлов.



Подобно пероксиду ацетона ГМТД летуч при хранении на открытом воздухе и вызывает раздражение слизистой оболочки: першение в горле и даже чихание, что позволяет с его помощью быстро находить спрятавшихся шпионов.

Для получения столь чудесного продукта в очередной раз понадобится уротропин или сухой спирт. В лабораторном стакане, об-



ложженном льдом, растворяют 5,6 г этого вещества в 15 мл пергидроля и при помешивании добавляют 8,4 г лимонной кислоты. Минут через 15-20 после растворения кислоты наступает самый опасный период. Реакционная масса резко мутнеет, становится белой и вязкой от мелких кристаллов ГМТД, а её температура начинает повышаться. В этот момент необходимо особенно тщательно перемешивать продукт на ледяной бане, чтобы его температура не превышала 30°C (лучше 20-22°C). В противном случае реакционная масса может самовоспламениться.



Уже при 40°C отчётливо слышится недвусмысленное шипение.



А дальше пенистая жидкость в сопровождении едкого дыма попытается покинуть химический сосуд. Если и в этот момент ничего не предпринять, реакционная масса воспламенится, весьма озадачив соседей и пожарников, оставив на память о квартире дивной красоты чёрные крупные кристаллы. Чтобы избежать этого, перегретый продукт лучше вовремя вылить на лёд, а ещё надёжнее не оставлять реакцию без присмотра в течение первых двух часов!

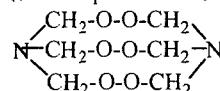
Иногда при низкой концентрации перекиси начало реакции задерживается. В этом случае стакан с реакционной массой вынимают со льда и на время переносят в ёмкость с тёплой водой, чтобы его содержимое нагрелось до комнатной температуры. Однако с началом реакции стакан сразу возвращают на ледяную баню.



Обычно, осадок выпадает в течение нескольких часов, однако для повышения выхода его отфильтровывают, как правило, на следующий день. Кристаллический осадок промывают 5% содовым раствором, водой и сушат при комнатной температуре.

Вместо лимонной кислоты можно использовать азотную (2-3 мл) или даже ортофосфорную. В присутствии этих кислот реакция протекает, как правило, быстрее. Осторожно, сразу после добавления азотной кислоты из реакционной массы может выпадать динитрат уротропина, который растворяется при тщательном перемешивании. Конечный же продукт отфильтровывают через 6-8 часов, предварительно разбавив его водой.

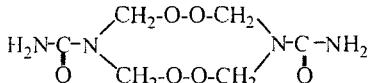
 ✓ ГМТД (гексаметилентрипероксидиамин) – бесцветные ромбические кристаллы, в массе белые. Плохо растворим в воде, спирте и ацетоне. При контакте (особенно во влажном состоянии) вызывает коррозию металлов. Не гигроскопичен. Летуч при хранении на открытом воздухе. Устойчив на свету. Инициирующее ВВ. Применяется в качестве детонаторного состава.



Циклический дипероксид мочевины со сложным названием тетраметилендипероксидкарбамид (ТМДД) по взрывчатым свойствам вполне напоминает ГМТД, хотя и отличается большей стабильностью.

 Чтобы получить это интересное вещество, достаточно смешать 8 мл формалина с 13 мл пергидроля и в этой жидкости растворить 3 г мочевины. Реакционную массу охлаждают до 5°C на ледяной бане и осторожно по каплям при тщательном перемешивании добавляют 5 мл 50% серной кислоты, не допуская поднятия температуры выше 20°C. Через час ёмкость с реагентами переносят в холодильник, а через сутки отфильтровывают выпавший осадок. Промывают его содовым раствором, затем холодной водой и сушат при температуре не превышающей 40-45°C.

 ✓ Тетраметилендипероксидкарбамид (ТМДД) – бесцветное кристаллическое вещество, весьма устойчивое при обычных условиях хранения. Не гигроскопичен. Дetonирует при ударе, трении и нагревании (особенно в контакте с огнём). Инициирующее ВВ для детонаторов.



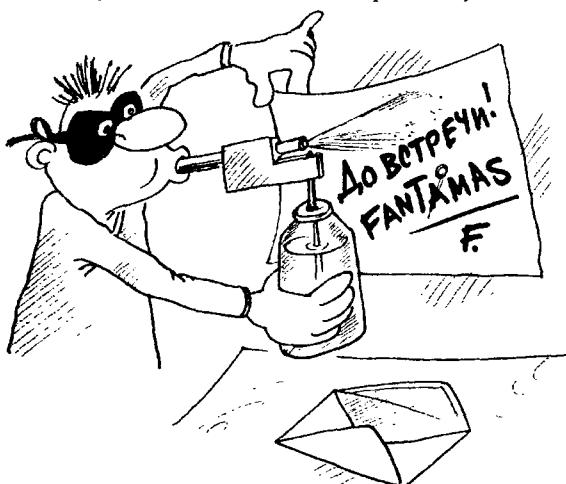
Многие органические пероксиды служат инициаторами цепных гомолитических реакций и применяются в синтезе полимеров. Учитывая высокую чувствительность к механическому воздействию и нагреванию, чаще их хранят в растворах, на холоде, да ещё и в темноте, не забывая, что при низкой температуре повышается вероятность накопления взрывчатых продуктов, а кристаллизация таких растворов многократно увеличивает опасность.

Свет катализирует разложение пероксидов. В этом несложно убедиться. Достаточно выставить на солнечный свет пробирку с

**!** 3% перекисью водорода, содержащей катализическую примесь жёлтой или красной кровяной соли. Начнётся бурное разложение, не прекращающееся в темноте. Подобный приём иногда используют шпионы и разведчики, обрабатывая пероксидами секретное донесение, написанное в темноте. После вскрытия конверта и «засветки» такое письмо обугливается.

**!** Представляете, что будет, если в таком виде сдать контрольную работу или дневник для записи отметки по поведению?

**!** Если Вы тоже решитесь написать подобное письмо, бумагу для него предварительно обработайте из распылителя в темноте 5% спиртовым раствором **перекиси бензоила** и дайте ей высохнуть в этих же условиях. Чтобы не промахнуться с автографом, можете воспользоваться для подсветки красным фонарём для фотодела. Готовое письмо вложите в чёрный конверт (например, из-под фотобумаги) и можете отправлять его адресату. После вскрытия на свету уже через короткое время письмо почернеет и превратится в пепел.



**Пероксид бензоила** для этих целей нетрудно синтезировать самому, тем более, что он не так опасен, и в качестве самостоятельного ВВ практически не применяется, чего не скажешь о пиротехнических композициях на его основе. Впервые он получен химиком Броди (1859).



*К охлаждённому раствору 2,5 г гидроксида натрия в 20 мл воды на ледяной бане (-5°C) приливают при помешивании 6 мл пергидроля и по каплям так, чтобы температура не превышала 0-1°C, добавляют под тягой 5 мл хлористого бензоила. Выпавший в течение часа кристаллический осадок отфильтровывают и для лучшей очистки кристаллизуют из кипящего этанола либо осаждают метанолом из хлороформенного раствора. Сушат отфильтрованные кристаллы при комнатной температуре.*

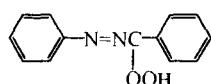


Пероксид бензоила в пиротехнике часто применяют для снижения температуры вспышки инициирующих ВВ. Так, добавка этого продукта к гремучей ртути (2:3, сост. 794) позволяет снизить силу тока для её воспламенения электrozапалом почти на четверть.

Смесь тиосульфата свинца, бертолетовой соли и пероксида бензоила (1:1:1, сост. 387, табл. 22) используют в электrozапалах. Температура её детонации всего 112°C.



✓ **α-Бензодиазобеизила гидропероксид** – игловидные кристаллы канареечно-жёлтого цвета. Чувствителен к действию света. При нагревании выше 65°C разлагается со взрывом. К искре и ударам менее восприимчив.



В контакте с концентрированной серной либо азотной кислотой детонирует. Получают, пропуская кислород через бензольный раствор фенилгидразония бензальдегида, с последующим осаждением лигроином. По мощности взрыва превосходит тротил.

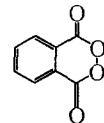
✓ **Пероксид бензоила (дibenзоил)** ( $C_6H_5CO_2$ ) $_2O_2$  – бесцветные ромбы из эфира или иглы из этанола;  $d = 1,334$ ;  $t_{\text{пл}}$  106-108°C; растворим в хлороформе, этаноле, эфире, бензоле и сероуглероде; трудно растворим в воде. Период его полураспада  $T_{1/2}$  1 час при 91°C и 10 часов при 73°C, при комнатной температуре относительно стабилен. Инициатор полимеризации, отвердитель полиэфирных смол, отбелитель муки и жиров. Взрывается при нагревании и ударе. Компонент первичных ВВ.



✓ **Гидропероксид формила (пермуравьинная кислота)** HCOOOH взрывается при 80°C, пероксид янтарного ангидрида (-CH<sub>2</sub>COO-)<sub>2</sub> (сукцинила) выше 99°C, дипероксид ацетальдегида [-OCH(CH<sub>3</sub>)O-]<sub>2</sub> и метилэтилкетона [-OC(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)O-] соответственно ~ 63°C и 100°C.



- ✓ **Пероксид ацетила  $\text{CH}_3\text{COO}-\text{OOCCH}_3$**  – бесцветное легкоплавкое кристаллическое вещество;  $t_{\text{пл}} 30^\circ\text{C}$ ; не растворим в воде; растворяется в обычных органических растворителях. Период его полураспада  $T_{1/2}$  в углеводородных растворителях 1 час при  $87^\circ\text{C}$  и 10 часов при  $62^\circ\text{C}$ . Инициатор полимеризации. При механическом воздействии взрывается.
- ✓ **Дизопропилпероксицикарбоат  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOCOO}]_2$**  – бесцветная жидкость;  $d = 1,08$ ;  $t_{\text{пл}} 8-10^\circ\text{C}$ ; хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Нестабилен. Хранят в растворах толуола, ДМФА или уайт-спирита. В последнем  $T_{1/2} 1$  час при  $64^\circ\text{C}$  и 10 часов при  $46^\circ\text{C}$ . Дetonирует при нагревании и ударе.
- ✓ **Надуксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOOH}$  (пероксикусусная или перуксусная кислота)** – бесцветная жидкость с резким запахом;  $d = 1,226$ ;  $t_{\text{пл}} -0,1^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 107-110^\circ\text{C}$ . Получают взаимодействием уксусной кислоты с перекисью водорода. Взрывается при механическом воздействии и контакте со многими органическими веществами.
- ✓ **Пероксид 2,4-дихлорбензоила  $(\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO})_2$**  – бесцветное кристаллическое вещество; хорошо растворяется в бензоле и метилметакрилате; плохо растворяется в ацетоне; не растворяется в воде. Разлагается при хранении:  $T_{1/2} 1$  час при  $75^\circ\text{C}$  и 10 часов при  $54^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{пл}} 106^\circ\text{C}$ ; при дальнейшем нагревании детонирует. Взрывается при механическом воздействии.
- ✓ **Пероксибензойная кислота  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$  (надоксибензойная кислота)** – белое кристаллическое вещество; растворяется в этаноле и эфире, плохо – в воде;  $t_{\text{пл}} 41-43^\circ\text{C}$ . При  $80^\circ\text{C}$  бурно разлагается, при  $100^\circ\text{C}$  детонирует.
- ✓ **Пероксид фталоила** – белое кристаллическое вещество;  $t_{\text{пл}} 127^\circ\text{C}$ ; при  $130^\circ\text{C}$  или ударе детонирует; при хранении весьма стабилен. Получают с высоким выходом взаимодействием эфирного раствора фталоилхлорида с пергидролем в присутствии карбоната натрия.
- ✓ ***трет*-Бутилпероксид  $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2$**  – бесцветная жидкость;  $d = 0,79$ ;  $t_{\text{пл}} -40^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 111^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{всп}} -4^\circ\text{C}$ ; не растворяется в воде; растворяется в обычных органических растворителях. Взрывается от трения, удара и нагревания. Получают обработкой *трет*-бутилсерной кислоты перекисью водорода.
- ✓ ***трет*-Бутилпероксиацетат  $\text{CH}_3\text{COOOC}(\text{CH}_3)_3$**  плохо растворим в воде (24,6 мг/л при  $25^\circ\text{C}$ ), растворим в большинстве органических растворителей;  $t_{\text{кип}} 50-51^\circ\text{C}$  при 15 мм рт. ст.;  $d = 0,942$ . Чувствителен к удару, взрывается при  $130^\circ\text{C}$ . Получают взаимодействием *трет*-бутилгидропероксида с уксусным ангидрилом.
- ✓ ***трет*-Бутилпероксибензоат  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOC}(\text{CH}_3)_3$**  – легкоплавкое бесцветное кристаллическое вещество;  $d = 1,043$ ;  $t_{\text{пл}} 25,5^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{всп}} 65,5^\circ\text{C}$ ; не растворим в воде и глицерине, хорошо растворим в гексане и диоксане. Разлагается со взрывом при  $124^\circ\text{C}$ . Получают взаимодействием бензойного хлорида с *трет*-бутилгидропероксидом.



Не меньшую опасность для химика-любителя представляют неорганические пероксиды. Так, **перекись водорода** – сиропообразная чрезвычайно неустойчивая жидкость, которая легко детонирует при ударе. Её концентрированные водные растворы тоже взрывоопасны, а растворы в органических растворителях к тому же склонны к самовоспламенению. Отщепляет кислород с выделением большого объёма тепла (970 кДж/моль). Разложение перекиси водорода ускоряет солнечный свет и каталитические добавки (в основном катионы металлов с переменной валентностью). При этом концентрированный раствор закипает и может самодetonировать. Концентрированная перекись воспламеняет многие горючие вещества: бумагу, опилки и даже волосы! Да, да, и их тоже! Так что, имейте это в виду.

Применяется перекись водорода в самых различных областях, в том числе, как окислитель ракетного топлива и главный компонент отбеливателей для блондинок.

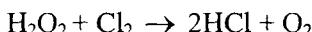
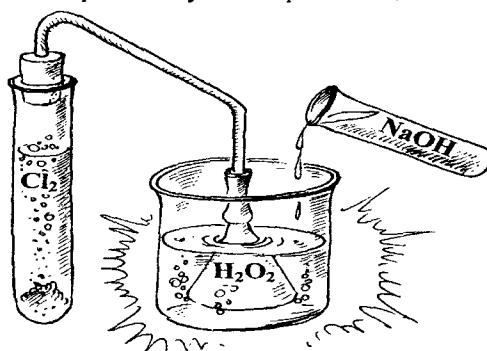


✓ **Перекись водорода (пероксид водорода)**  $\text{H}_2\text{O}_2$  – бесцветная вязкая жидкость;  $d = 1,45$ ;  $t_{\text{пп}} -0,43^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 150,2^\circ\text{C}$  с разложением; неограниченно растворима в воде, в спиртах и эфирах; 30% водный раствор, стабилизированный фосфатами натрия называется «пергидроль».

Разложение перекиси водорода может сопровождаться свечением: возбуждённые молекулы кислорода излучают красный свет.



*K 100 мл 10% раствора гидроксида натрия приливают 30 мл 3% раствора перекиси водорода. Через эту смесь из газоотводной трубки пропускают хлор. Раствор начинает излучать красный свет и особенно красиво выглядит в темноте:*

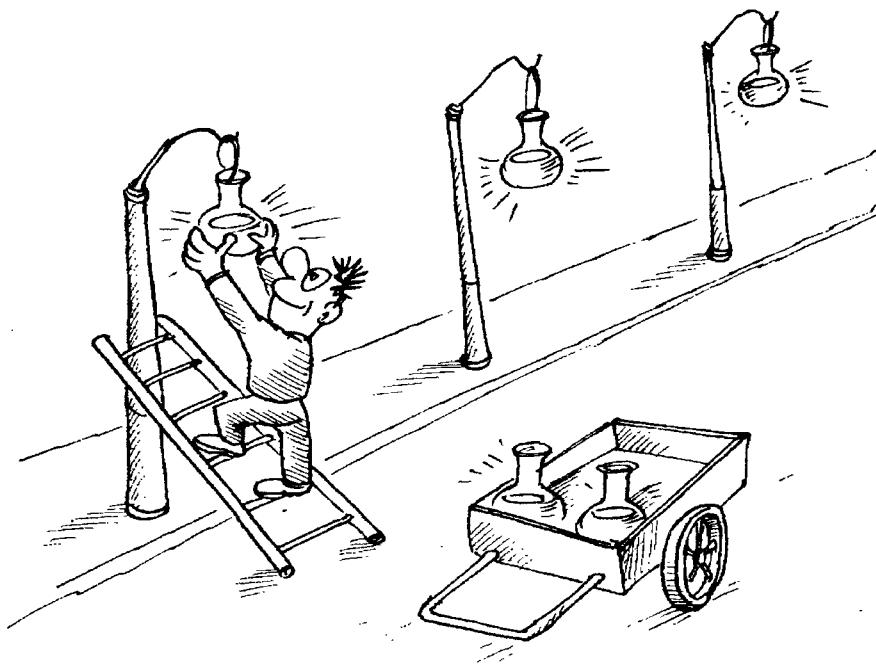


Не менее зреющим образом протекает окисление перекисью водорода различных полифенолов.



*В стеклянную ёмкость сливают 20 мл 40% раствора карбоната калия (поташа), 10 мл 40% формальдегида (формалина),*

на) и 10 мл 10% гидрохинона [1,4-диоксибензола  $C_6H_4(OH)_2$ ]. Последней приливают 30 мл 3% перекиси водорода. Смесь вспенивается, разогревается и начинает интенсивно светиться. Эксперимент лучше проводить под тягой или вне помещения, так как в реакции выделяется угарный газ. Если вместо гидрохинона использовать трёхатомные фенолы – флороглюцин [1,3,5-триоксибензол  $C_6H_3(OH)_3$ ] или пирогаллог (1,2,3-триоксибензол), интенсивность свечения заметно усиливается. Все эти продукты применяются в фотографии.



Металлический калий при неправильном хранении образует взрывоопасные ярко-жёлтые гигроскопичные кристаллы **надпероксида  $KO_2$** , смеси которого со многими горючими веществами склонны к самовоспламенению и легко детонируют при механическом воздействии.

Из **пероксида натрия  $Na_2O_2$** , который входит в состав регенеративных патронов некоторых противогазов, нетрудно приготовить легковоспламеняющееся взрывчатое вещество, смешав его с тио-

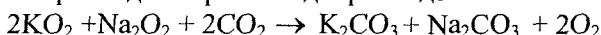
сульфатом (гипосульфитом) натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – фиксажём для чёрно-белых фотографий (2:1, сост. 380, табл. 22). Осторожно! Во влажном состоянии эта смесь «заводится» даже при перемешивании ингредиентов.

**Таблица 22. ВВ на основе пероксидов**

%	Nº	380	381	382	383	384	385	386	387
Калия хлорат									33
Натрия пероксид	67	83		74	76				
Натрия тиосульфат	33						33		
Бария пероксид			91				72		
Алюминиевая пудра				26					
Магниевые опилки					24				
Цинковые опилки						28			
Свинца тиосульфат								33	
Гидроперит								67	
Бензоила пероксид									34
Сера		17	9						

Пероксид натрия можно заменить гидроперитом, но такая смесь тоже самовоспламеняется уже через 5-15 с (!) особенно при смачивании водой (сост. 386).

В технике для регенерации углекислого газа применяют **оксилиты** – смеси пероксида натрия с надпероксидом калия:



Для экстремального применения (не рассчитанного на длительное хранение) могут использоваться взрывчатые смеси надпероксида калия, пероксида натрия и бария с порошком серы, магния, алюминия или цинка (сост. 381-385).

Не менее грозные продукты образуются при обработке некоторых неорганических веществ пергидролем. Например, взрывчатый **триамминхромтетроксид** получают следующим образом.

**!** К раствору 5 мл 50% ангидрида хрома в 25 мл 10% аммиака при охлаждении ( $0^\circ\text{C}$ ) при капывают 5 мл пергидроля. Через час реакционную массу с обильно выпавшими кристаллами бихромата аммония нагревают до  $50^\circ\text{C}$  и выдерживают до полного растворения осадка и окончания выделения газов. При комнатной температуре выпадает жёлтый кристаллический осадок, который отфильтровывают, промывают эфиром и сушат в эксикаторе над щёлочью. Выход ~ 0,3 г.



- ✓ **Аммиакат тетраоксихрома (триамминхромтетроксид)  $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$**  или  $(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$  – красно-коричневые ромбические призмы или светло-коричневые иглы, сильно парамагнитные, двулучепреломляющие,  $d = 1,96$ . При воздействии сильных кислот и щелочей выделяет кислород. От удара или действия детонатора взрывается. Чаще получают обработкой пергидролем бихромата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в 20% водном аммиаке при  $0^\circ\text{C}$ .
- ✓ **Пероксид ртути  $\text{HgO}_2$**  – красно-оранжевый порошок, получаемый действием 30% перекиси водорода на окись ртути  $\text{HgO}$  при  $0^\circ\text{C}$  или на смесь  $\text{HgCl}_2$  с  $\text{KOH}$  в этаноле. Легко детонирует при ударе, трении или нагревании.
- ✓ **Пероксид цинка  $\text{ZnO}_2$**  – белый или желтоватый мелкокристаллический порошок;  $d = 1,571$ ; мало растворим в воде, реагирует с кислотами. Получают длительной обработкой  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  безводной перекисью водорода. Чаще представлен кристаллогидратом  $2\text{ZnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Детонирует при  $212^\circ\text{C}$ .
- ✓ **Пероксид кадмия  $\text{CdO}_2$**  – порошок кремового цвета; получают взаимодействием пергидроля с нитратом кадмия в избытке водного аммиака; при ударе или нагревании до  $200^\circ\text{C}$  взрывается.
- ✓ **Пероксид хрома (VI)** получают взаимодействием хроматов с эфирным раствором смеси пергидроля и серной кислоты при охлаждении. Представляет неустойчивый синий раствор, образует взрывчатые аддукты с анилином, хинолином, триметиламином и др. Например, при добавлении пиридина выпадают двупреломляющие синие игольчатые кристаллы  $\text{CrO}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , растворимые в бензоле и нитробензоле, плохо растворимые в воде, легко детонирующие при нагревании и механическом воздействии.
 

$$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ & \text{Cr} & \\ \text{O} & & \text{O} \end{array}$$
- ✓ **Пероксохромат (Cr VI) аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**  – фиолетовые кристаллы, растворимые в воде и спирте; образуется при обработке бихромата аммония пергидролем при  $0^\circ\text{C}$ . Каждая молекула подобного пероксохромата включает 5 неустойчивых пероксидных фрагментов  $\text{NH}_4\text{O}-\text{Cr}-\text{O}-\text{O}-\text{Cr}-\text{ONH}_4$ . Мощно детонирует при ударе
- ✓ **Пероксохроматы (Cr VI) калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и талия  $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$**  – легковзрывающиеся синие кристаллы. Получают обработкой бихроматов пергидролем на холоде. В сухом виде детонируют при нагревании и ударе. Пероксохромат талия взрывается даже от трения.
- ✓ **Пероксохромат (Cr V) калия  $\text{K}_3\text{CrO}_8$**  – коричневые двулучепреломляющие призматические кристаллы, растворимые в воде. Получают действием 30% раствора перекиси водорода на смесь хромового ангидрида  $\text{CrO}_3$  и гидроксида калия при  $0^\circ\text{C}$  или на щелочные растворы хроматов. Весьма устойчив на воздухе в обычных условиях хранения, при  $178^\circ\text{C}$  детонирует.
- ✓ **Пероксохромат (Cr V) аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$**  – красные кубические двупреломляющие кристаллы, слабо растворимые в воде, реагирующие с ней при нагревании, не растворимые в спиртах и эфирах. Получают взаимодействием пергидроля, хромового ангидрида и концентрирован-





- ного водного аммиака при 0°C. Детонирует при 50°C, ударе и трении. С избытком аммиака образует взрывающиеся при механическом воздействии коричневые кристаллы перекисного соединения  $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ .
- ✓ **Тетрапероксомолибденовая кислота**  $\text{H}_2\text{MoO}_8$  – нестабильный красный порошок, хорошо растворимый в воде. В сухом виде детонирует. Получают действием избытка пергидроля на молибденовые кислоты.
  - ✓ **Тетрапероксомолибдат калия**  $\text{K}_2\text{MoO}_8$  – красные кристаллы, детонирующие при нагревании и механическом воздействии. Медленно разлагается при хранении. Получают обработкой аммиачного раствора молибдата аммония пергидролем и хлоридом калия при -18°C.
  - ✓ **Тетрапероксомолибдат натрия**  $\text{Na}_2\text{MoO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  получают действием пергидроля на насыщенный раствор молибдата натрия  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  при 0°C. Красное вещество, детонирующее при трении, ударе и нагревании. При хранении постепенно теряет взрывчатые свойства, превращаясь в более «спокойную» жёлтую соль – дипероксомолибдат натрия  $\text{Na}_2\text{MoO}_6$ .
  - ✓ Взаимодействием фтора с угарным газом в избытке кислорода образуется бесцветное перекисное вещество состава  $(\text{FCO})_2\text{O}_2$  с запахом озона ( $t_{\text{кип}} 16^\circ\text{C}$ ), которое детонирует при ударе, а в газообразном состоянии взрывается при 200°C.



## Глава 14. Химическая магия

**Я**рко выраженные окислительные и каталитические свойства **пиролюзита**  $\text{MnO}_2$  (**двуокиси марганца**), чёрного минерала, известного ещё Плинию Старшему в I в., позволили применять его в качестве «осветителя» при варке стекла, в доменном производстве и, конечно, в пиротехнике: не зря это вещество в своё время неправильно называли «**перекисью марганца**».

Пиролюзит входил в состав различных вариантов хлоратных порохов: «**двойного действия**» Е. Тюрпена, английского «**Прометея**» и французского «**О №3**» (сост. 49).

Смесь двуокиси марганца  $\text{MnO}_2$  с алюминием (7:3) и добавками перхлората калия с конденсированными ароматическими углеводородами применялась в Германии для снаряжения зажигательных авиабомб.

Сплав пиролюзита с селитрой и гидроксидом калия образует с водой великолепный зелёный раствор, который постепенно становится синим, фиолетовым, малиновым и, наконец, бесцветным, а на дно колбы выпадает бурый осадок. Достаточно его взболтать и всё

повторится с начала. Так окисляется воздухом в растворе марганцевистокислый калий (манганат)  $K_2MnO_4$ , который Карл Шееле (1742–1786) назвал «минеральным хамелеоном». В ходе этой реакции образуется знакомая всем с детства **«марганцовка» – перманганат калия.**

- || **✓ Перманганат калия  $KMnO_4$**  – тёмно-фиолетовые с металлическим блеском ромбические кристаллы;  $d = 2,703$ ;  $t_{разл} > 240^\circ\text{C}$  с выделением кислорода; растворяется в воде (4,22%<sup>10</sup>, 6,36%<sup>20</sup>, 7,63%<sup>25</sup>, 9,0%<sup>30</sup>, 12,5%<sup>40</sup>, 32%<sup>75</sup>), ацетоне, пиридине; в этаноле разлагается. Окраска растворов обнаруживается даже в разведении 1:500000. Имеет сладкий, вяжущий вкус. Получают окислением манганата калия  $K_2MnO_4$  в водных растворах воздухом, озоном, хлором или электрохимически. Антисептическое средство в медицине, «мюрилка» у краснодеревщиков, компонент ослабляющих растворов в фотографии, отличный окислитель для пиротехники.



Несмотря на широкое применение этой соли, не следует забывать, что при действии сильных минеральных кислот, например, концентрированной серной или фосфорной она может взорваться.

Даже слабое растирание корковой пробкой смеси перманганата калия с фосфором или серой (85:15, сост. 764, табл. 39) приводит к её воспламенению. Не менее взрывоопасна композиция перманганата калия с обычным сахаром (81,6:18,4, сост. 765) или крахмалом. Для поджигания таких смесей достаточно капли концентрированной серной кислоты.

Сегодня прославленный состав начинающих пиротехников магний с «марганцовкой» (1:4, сост. 461, табл. 25) известен даже школьникам.

Смесь перманганата калия с порошком железа использовалась против войск Антанты в немецких зажигательных снарядах для воспламенения терmitа – знаменитые «смеси Рэя» (сост. 772).

**⚠ Немного переделав такой состав, Вы сможете приготовить прекрасный искристый фейерверк. Смешайте измельчённый перманганат калия, древесный уголь, порошок железа (4:1:2, сост. 763) и всыпьте смесь в металлический тигель. Для этого вполне подойдёт любимый напёрсток, но без разрешения лучше его не брать. Тигель нужно укрепить к проволоке и внести в пламя. Когда смесь нагреется, начнётся великолепная по красоте реакция с выбросом «дождя» из раскалённых искр.**

Вместе с хлоратом и хроматом калия в своё время перманганат применялся в производстве **ВВ Донара**.

Перманганат калия энергично окисляет многоатомные спирты. Так, очень эффектно, особенно вечером, смотрится ставший легендарным опыт с глицерином. Этот запал-замедлитель очень уважали народовольцы.

**⚠ На металлическую пластинку (можно консервную крышку от зелёного горошка) всыпьте 1 г растёртого перманганата калия, сделайте в нём углубление и капните несколько капель безводного глицерина. Через 20-30 секунд смесь бурно воспламеняется. Старый, неплотно закрытый глицерин, для надёжности лучше подсушить над негашёной известью.**





До недавнего времени перманганат калия свободно продавался в аптеках, но в связи с применением в технологии приготовления некоторых наркотиков, например, эфедрона окислением эфедрина гидрохлорида, он попал в «чёрный» список ограниченного отпуска.

Особо взрывчатыми свойствами обладает **перманганат аммония**, который в 20-х годах XX в. использовался в смесевых ВВ для повышения их чувствительности.

✓ **Перманганат аммония**  $\text{NH}_4\text{MnO}_4$  – ромбические кристаллы, растворимые в воде (7,9%)<sup>15</sup> и реагирующие с ней при нагревании;  $d = 2,208$ . Детонирует при  $60^\circ\text{C}$  и механическом воздействии.



✓ **Марганцевый ангидрид**  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  – тёмно-красная в проходящем или тёмно-зелёная в отражённом свете маслянистая жидкость, устойчивая в сухом воздухе ниже  $0^\circ\text{C}$ ;  $d = 2,396$ ;  $t_{\text{пл}} 6^\circ\text{C}$ . Получают действием концентрированной серной кислоты на перманганат калия при  $-20^\circ\text{C}$  в виде тёмно-зелёных кристаллов, устойчивых при  $-5^\circ\text{C}$  и растворимых в воде, ледяной уксусной, азотной или серной кислоте. Выше  $55^\circ\text{C}$  ангидрид разлагается, образуя двуокись марганца и озон. При  $95^\circ\text{C}$  детонирует, выделяя  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Взрывается при механическом воздействии. По чувствительности к удару сопоставим с гремучей ртутью.



*Для получения марганцевого ангидрида в тщательно обезжиренный хромовой смесью и высушенный фарфоровый тигель наливают 1 мл концентрированной серной кислоты ( $d = 1,84$ ) и очень осторожно по частям в течение 5 минут всыпают 1,5 г перманганата калия. Для безопасности работу проводят в защитной маске и только с чистыми продуктами! Чтобы реакция протекала спокойнее, кристаллы перманганата нельзя растирать в порошок. Через несколько часов кашицеобразная реакционная смесь, простоявшая в сухом, незапылённом месте, прорастает твёрдым пористым диоксидом марганца. При его разрушении стеклянной палочкой либо отжимании стеклянной пробкой выделяется 0,7 г зелёной маслянистой жидкости с металлическим блеском. Это и есть марганцевый ангидрид. Фильтровать его, а тем более с помощью бумаги, категорически нельзя! В присутствии «корганики» он взорвётся!*



То, что марганцевый ангидрид – прекрасный окислитель, Вы можете легко убедиться в более безопасном эксперименте. Достаточно смешать каплю концентрированной серной кислоты с несколькими кристаллами перманганата калия и этим со-



ставом на кончике стеклянной палочки коснуться ваты, смоченной спиртом. Произойдёт вспышка и ватка загорится. В дальнейшем Вы сможете экономить на спичках.

Многие производные металлов с высшей степенью окисленности применяются в пиротехнике. Так, соединения шестивалентного хрома являются сильнейшими окислителями.

При контакте с хромовым ангидридом воспламеняются многие горючие вещества.

**⚠ Нанесите на стекло каплю концентрированной серной кислоты, присыпьте несколько кристалликов хромового ангидрида (или любого бихромата) и осторожно поместите на эту смесь ватку, пропитанную спиртом или скотчом. Она загорится.**

Смеси хромового ангидрида с серой, древесным углем или сахаром очень взрывоопасны, но долго они не хранятся и поэтому применяются весьма ограниченно.



✓ Хрома триоксид (хромовый ангидрид)  $\text{CrO}_3$  – тёмно-красные кристаллы, растворимые в воде и эфире;  $t_{\text{пл}} 198^\circ\text{C}$ . Получают обработкой бихроматов концентрированной серной кислотой. Продукт гигроскопичен. С горючими веществами образует огнеопасные и взрывчатые смеси.

Соли хромовой кислоты бихроматы и хроматы также являются сильными окислителями и применяются в пиротехнике.

Бихроматы калия и аммония входят в состав многих композиций порохов (особенно охотничих марок), фрикционных смесей, применяются в качестве стабилизаторов горения в твёрдотопливных ракетах и спичечных головках.

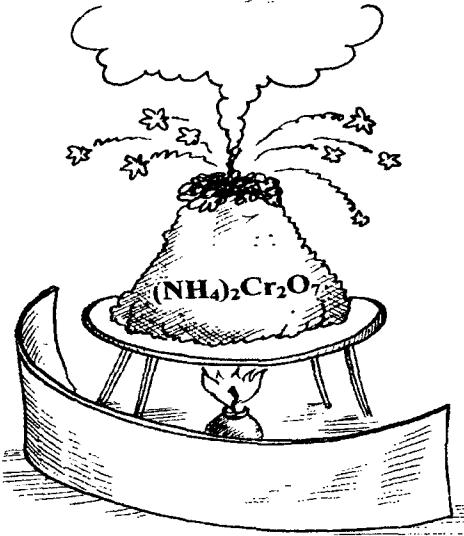


✓ Калия дихромат (хромпик, калия бихромат)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – красно-оранжевые триклиновые кристаллы;  $d = 2,73$ ;  $t_{\text{пл}} 398^\circ\text{C}$ ; растворяется в воде; плохо растворяется в спирте, с которым реагирует при нагревании.

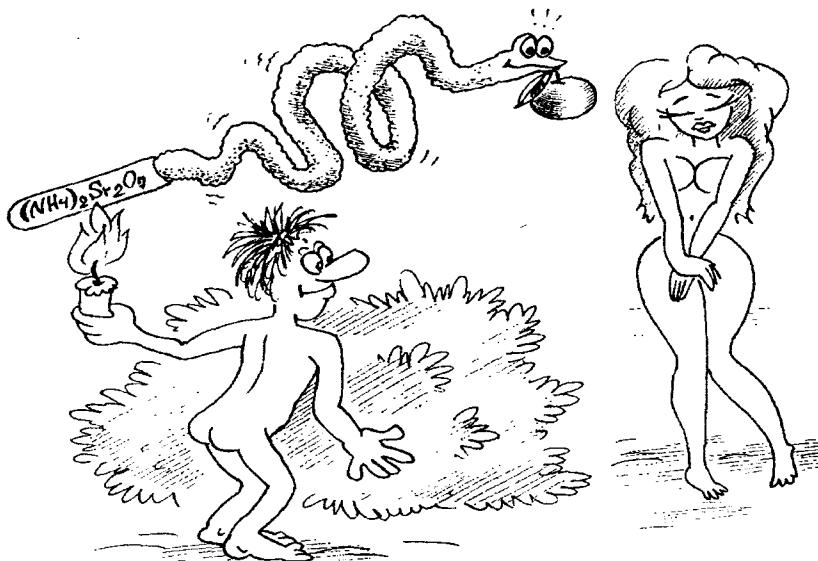
Выше  $500^\circ\text{C}$  разлагается, выделяя кислород. В природе – минерал лопесит. Применяют в пиротехнике.

✓ Аммония дихромат (аммония бихромат)  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – оранжево-красные моноклинные кристаллы ( $d = 3,021$ ) и красные триклиновые кристаллы ( $d = 3,125$ ). Растворим в воде (29,2%)<sup>25</sup> и спирте. Выше  $180^\circ\text{C}$  бурно разлагается с выделением окиси хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Окислительный компонент взрывчатых веществ и пиротехнических составов. Применяется в технологии многих видов малодымных охотничьих порохов (сост. 315, 316).

 Вы уже знакомились с замечательными свойствами бихромата аммония, когда готовили «вулкан» в столовой ложке.  Более грандиозно выглядит его разложение на асбестовой сетке, установленной на треноге, под которой горит спиртовка, скрытая экраном от глаз наблюдателя. Кратер оранжево-красного «вулкана» вдруг раскаляется, и из жерла вылетают тысячи мелких пылающих искринок. При этом объём «вулкана» многократно увеличивается, как бы покрываясь рыхлым зелёным пеплом.

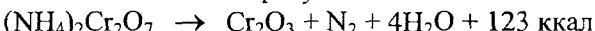


Бихромат аммония иногда используют вместо роданида ртути  $Hg(SCN)_2$  для изготовления «фараоновых змей».

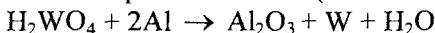




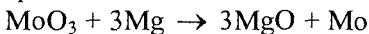
С добавлением крахмального клейстера из бихромата аммония формируют палочки, которые поджигают с торца после высыхания. При развитом воображении можно увидеть, как, многократно увеличиваясь в размерах, извиваясь и искря, выползает зелёный змей. Правда, с бихроматом аммония эта фигура сгорает не так эффектно, как с роданидом ртути: тело змеи получается более рыхлым, не так искрится да ещё и слегка дымит. Зато в ходе опыта не образуются токсичные соединения ртути:



**Молибденовая**  $H_2MoO_4$  и **вольфрамовая**  $H_2WO_4$  кислоты в смесях с магнием или его алюминиевыми сплавами в своё время широко применялись в фотовспышках (сост. 485, 486):



Их ангидриды ( $WO_3$ ,  $MoO_3$ ) со щелочными и щелочноземельными металлами при поджигании ярко взрываются, не хуже обычного магниевого взрывпакета:



Некоторые экзотические ангидриды металлов также способны детонировать при нагревании. Например, **оксид рутения**  $RuO_4$  взрывается выше  $108^\circ C$  (золотисто-жёлтые ромбические кристаллы,  $d = 3,29$ ,  $t_{пл} 25,5^\circ C$ ).

## Глава 15. В гостях у Мефистофеля

### 15.1. Вот они пожарища к небу поднялись

**В**о все времена в борьбе с неприятелем человек использовал огонь. Уже на заре цивилизации китайское войско было снабжено «огненными повозками», представлявшими собой прообраз современных «катюш» – метательные машины, выбрасывающие горшки с зажигательной смесью.

В описаниях Энея, жившего в IV в. до н. э. в Элладе, встречаются зажигательные составы из смолы, серы, ладана и стружек для снаряжения метательных сосудов.

Зажигательные стрелы, обработанные нефтью, серой, смолой или дёгтем, применялись ещё во времена Филиппа и Александра

Македонских. В литературе конца IV в. встречаются подобные описания.

С VII в. грозным секретным оружием византийцев становится «греческий огонь», обычно состоявший из серы, селитры, винного камня и клея или некоторых смол.

Появившийся в это же время «морской огонь» включал нефть и негашёную известь. Хитроумная смесь воспламенялась при соприкосновении с водой и успешно использовалась для уничтожения вражеских кораблей. Авторство на эти изобретения история приписывает Каллиникосу из Гелиополиса.

Уже в 678 г. император Константин IV Поганат первым применил «греческий огонь» против арабов, осадивших Константинополь. Поначалу таинственный порошок выдували через пламя из длинных

труб, создавая что-то типа огнемётной струи.

Силу этого грозного оружия узнал и князь Игорь, когда в 941 г. под Царьградом византийцы подожгли Киевский флот.

Чуть позже подобным составом воспользовалась княгиня Ольга, сжигая посе-



### И как его греки поджигали?



ления древлян, за смерть своего мужа.

На первых порах метание зажигательных составов на большие расстояния было затруднительно, и для этой цели даже использовали животных и птиц.

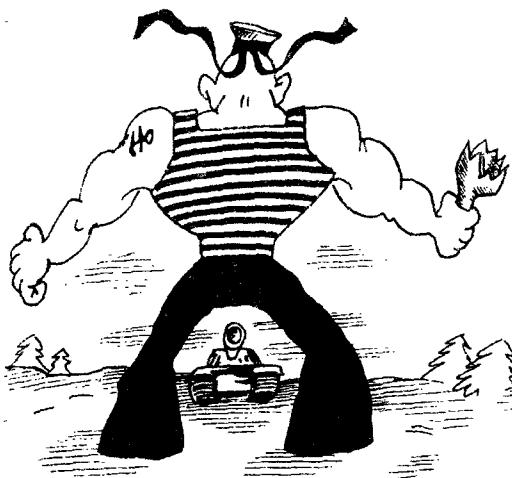
 Не обходилось и без жертвоприношений. Так, в 1422 г. лагерь гуситов сгорел от «своих» птиц, «вооружённых» горящими сосудами, но передумавших лететь в стан неприятеля.

Первые ракеты русской армии системы генерала А.Д. Засядько (1779-1837), разработанные в 1815-1821 гг., в качестве зажигательного состава содержали селитру, серу, антимоний, канифоль и скипидар (сост. 388, табл. 23). И даже к началу XX в. в ряде стран (Германия, Австро-Венгрия и др.) ещё широко использовались зажигательные снаряды со специальным дымным порохом (сост. 389).

**Зажигательные бомбы** стали активно применяться в первую мировую войну. Они заполнялись нефтью, мазутом, керосином и другими нефтепродуктами, либо ими пропитывался снаряжаемый хлопок.

 **Керосин** же появился намного раньше (1732) благодаря, как ни странно, усилиям петербургского врача И.Я. Лерхе, вовремя приехавшего в командировку в Баку. Своему названию этот чудесный продукт обязан торговому дому «Кэрр и сын».

Роль бутылки с зажигательной смесью в современной истории трудно переоценить. Именно она уравняла шансы тяжёлого грозного танка и пехотинца, засевшего в окопе. У международных террористов такой снаряд получил название **«коктейль Молотова»**. Нетрудно догадаться, в какой стране его изобрели. Обычно, щербатую стек-



лянную бутылку, которую не приняли в пункте стеклотары, заполняют на 2/3 бензином и на 1/3 машинным маслом (сост. 390). Фитилём может служить надоевший галстук, заткнутый в горлышко и предварительно пропитанный бензином. В качестве горючего компонента также применяют любую легковоспламенимую жидкость: скрипидар, керосин, дизельное топливо и т. д.

Для безопасности воспламенения во время второй мировой войны бутылки с зажигательной смесью снабжали пороховым запалом, ампулами с белым фосфором или запалом Кибальчича. В последнем случае к горючей смеси добавляли серную кислоту.

 *Выдам маленький секрет: для надёжного воспламенения нефтепродуктов не обязательно использовать бензин. Достаточно присыпать к ним в качестве катализатора горения всё тот же оксид хрома (III) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и прикоснуться тлеющей лучинкой.*

Поверхность зелёной кучки влажного оксида раскаливается и начнёт излучать тепло, пока не воспламенится вся масса продукта. Этим методом нетрудно поджечь керосин, дизельное топливо, машинное масло, мазут и даже вазелин.

В зажигательных целях ещё до второй мировой войны в США было разработано **сгущённое нефтяное масло (Solid oil)**. За ним сразу же закрепилось ещё несколько названий от «твёрдой нефти» до «твёрдого керосина».

Обычно, для его получения в соответствующем нефтепродукте растворяют при нагревании стеарин и обрабатывают спиртовым раствором едкого натра. При охлаждении образуется так называемое «горючее мыло» в виде студенистой массы.

 || Такое мыло можно попробовать от перхоти, правда, иногда после него полностью смываются волосы.

Видимо, поначалу «горючее мыло» всё же путали с шампунем, потому что со временем за ним закрепилось более зловещее название **«напалм»**.

 Для его приготовления (сост. 393) 2 г стеариновых стружек растворяют в нагретой смеси 28 г керосина и 20 г бензина (70°C), а затем при постоянном помешивании приливают раствор, содержащий 0,5 г гидроксида калия в 5 мл этанола. Спирт

быстро улетучивается, и горячую смесь разливают для застывания в формы, например, из-под шоколадных конфет.



✓ **Современный напалм** – вязкая, липкая, легковоспламеняющаяся масса, состоящая из жидкого горючего (чаще нефтепродуктов) и загустителя (алюминиевых солей пальмитиновой, стеариновой и нафтеновых кислот или изобутилметакрилата). Медленно горит коптящим пламенем. Температура его горения 900–1100°C, а при введении порошка магния или алюминия и перхлората калия поднимается до 2000°C. Иногда в напалм добавляют белый фосфор или термитную смесь, ещё больше затрудняющие его тушение.

Современные загустители для напалма представлены смесью алюминиевых солей жирных кислот: нафтеновой, пальмитиновой и в меньшей степени стеариновой.

**⚠ Для приготовления подобной композиции кусковой алюминий растворяют в разбавленном (1:1) электролите, к которому добавляют немного хлорида калия. Осторожно! Реакция про-**



**текает с выделением взрывчатого водорода. По окончании выделения газа раствор отделяют от непрореагированного алюминия и вливают в гомогенный раствор хозяйственного мыла. Выпавшие белые хлопья процеживают, промывают содовым раствором, водой и сушат при температуре ниже 100°C. Готовый продукт представляет желтоватую массу в кусках.**

**Достаточно немного (5–10%) такого загустителя растворить в бензине, чтобы он через несколько часов превратился в холдец. В эту массу примешивают селитру, алюминиевую пудру или термитную смесь, и пирогель готов.**



При наличии растворимой соли алюминия (обычно нитрат, сульфат или алюмо-калиевые квасцы) загуститель готовится ещё проще. В раствор такой соли вносят стружки

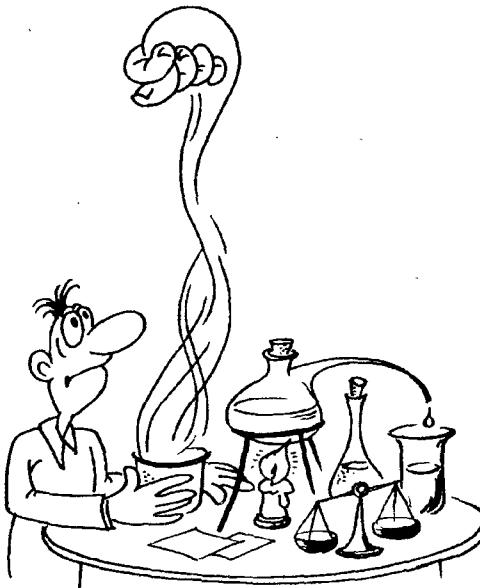
**⚠** *хозяйственного мыла, смесь нагревают до кипения и собирают липкие хлопья, прилипающие к шумовке. Если её помыть бензином, получится напалм.*

Составы напалма, содержащие сплавы щелочных металлов («супернапалм»), самовоспламеняются в контакте с мокрой либо заснеженной поверхностью.

Технология напалма марки «Б» («В») с повышенной «прилипаемостью» ещё проще (сост. 394). В смеси бензола (25%) с бензином (25%) растворяют полистирол (50%). Вместо бензола иногда применяют толуол или даже ацетон, а полистирол заменяют полиметилметакрилатом или изобутилметакрилатом. В самом простом исполнении такой напалм готовят, растворяя в бензole пористый полистирол – пенопласт. Загустевший продукт разводят бензином. Температура пламени этого напалма ~1600°C.

 Обычно, процедура набухания и растворения полистирола растягивается на сутки, зато на вылазке Вы сможете жарить шашлыки с его помощью при любой погоде.

Когда с 1915 г. на фронтах войны стали использовать **огнемёты**, мало кто догадывался, что ещё в VII в. византийцы применяли прототип этой адской машины. С помощью специальных сифонов корабли противника «обстреливали» горючей жидкостью, представляющей сусpenзию серы и некоторых солей в винном спирте.





Кстати, первые сведения о горючем **фалернском вине** встречаются ещё у Плиния в I в., когда о перегонке винного спирта и не догадывались.

**!** Если Вы устали от исторического экскурса и Вам не жалко рюмки вина, всыпьте в неё ложку предварительно прокаленной кальцинированной соды (можно пищевой бикарбонатной).

Образующийся кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  значительно повышает концентрацию этилового спирта, и смесь без труда поджигается.



В США одно время применялась огнемётная смесь, состоящая из солярового масла и сырого бензина (7:3, сост. 391). Во многих странах использовалась огнемётная композиция, содержащая 50% нефти и по 25% бензина и керосина (сост. 392).

*Каждый из Вас может элементарно изготовить мини-огнемёт прямо за праздничным столом. Если выжечь кожуру апельси-*

**!** *на возле пламени свечи, вырывающиеся брызги эфирного масла образуют сноп из струек огня.*

С заменой дорожной брусчатки на асфальтное покрытие стали появляться новые зажигательные смеси типа асфальта, обогащённого селитрой (1:4, сост. 395), при этом щебёнку и гравий добавлять не обязательно.

На разных ступенях эволюции зажигательных средств применялись щелочные металлы (калий и, особенно, натрий); гидриды кальция и лития; карбиды и фосфиры магния, кальция и

**алюминия; бораны и силаны; различные металлорганические соединения.**

До запрещения международной конвенцией, **белый фосфор**, его растворы в сероуглероде, а также сульфиды (главным образом сесквисульфид) широко использовались для поджигания легковоспламеняющихся веществ.

Но самым знаменитым зажигательным средством по-прежнему остаётся **термит**.

## 15.2. Знакомьтесь, термит

Греческий бог огня и большой мастер кузнечных дел Гефест спорел бы от зависти, если бы увидел термит в действии. Его ослепительное пламя и всё прожигающий жар вряд ли смогут кого-то оставить равнодушным. На сегодняшний день термит является, пожалуй, самым известным зажигательным веществом, хотя его история началась всего полтора столетия назад.

 **Алюминотермия** была открыта в 1859 г. Николаем Николаевичем Бекетовым (1827-1911), профессором химии в славном городе Харькове. Однако большинство иностранных авторов его заслугу приписывают некоему Гольдшмидту, воспроизведшему эксперимент только через 35 лет (1894).

Эта реакция легла в основу металлотермии для получения безуглеродистых металлов (Fe, Mn, Cr, U, Th, Ti, Zr, Hf, редкоземельных и др.), а также легированных ферросплавов. Термит применяется для сварки рельсов, станин автомашин, тепловозных рам, телефонных и телеграфных проводов и, конечно, для снаряжения зажигательных боеприпасов.

Термитный порошок представляет собой смеси эквимолярных количеств алюминия (реже магния) с оксидами менее активных металлов (сост. 396-414, табл. 23), а для зажигательных целей чаще всего с производными железа.

 **Ферротермит** - механическая смесь оксидов железа (72-78%) с порошкообразным алюминием (22-28%). Имеет цвет обожжённой глины при содержании  $Fe_2O_3$  (сурика, охры, мумии, красного железняка и др.) или тёмно-серый при использовании  $Fe_3O_4$  (железной окалины, магнитного



железняка и др.). Прессуется в твёрдую массу, напоминающую зернистый чугун. Может включать до 15% цементаторов (олифу, канифоль, битум, жидкое стекло).  $d \sim 1,8\text{--}2,0$  (порошок) и  $\sim 3,5$  (прессованный термит);  $t_{\text{вспл.}} \sim 1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ . Горит без доступа воздуха. Выделяет тепла 3000-4000 кДж/кг. Развивает температуру горения  $2500\text{--}2700^\circ\text{C}$ . Устойчив при хранении и механическом воздействии.

Промышленный ферротермит в форме цилиндров высотой 15 см и диаметром 5 см, прессованный под давлением 1000 кг/см<sup>2</sup>, сгорает за 40 секунд. Брикет термита массой 50 г прожигает стальной лист толщиной в 2-3 мм в течение нескольких секунд.

Хотите увидеть ферротермит в действии?

Шихту из 10 г хорошо высушенного оксида железа  $Fe_2O_3$  и 3,4 г крупного (0,5-1,0 мм) порошка алюминия поместите в бумажный кулёк и водрузите его на песчаную баню. В качестве запала используйте смесь измельчённого перманганата калия с алюминием (1:1, сост. 786) и добавьте в неё 1-2 г звездного глицерина.

Секунд через 20 начнётся ослепительно-бурная реакция, напоминающая электросварку, по крайней мере, защитная маска сварщика Вам не помешает.

**Таблица 23. Наиболее традиционные зажигательные составы**

Таблица 23. Продолжение

%	№	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409
Калия нитрат		34										
Калия хлорат			13,5									
Калия бихромат					10							
Бария нитрат				25								
Хрома (VI) ангидрид						20						
Хрома (III) оксид					61	45	44					
Марганца диоксид								36				70
Никеля оксид										80		
Сурин железный	25	52,5	45				30	37				
Свинца оксид											92	
Олова (IV) диоксид												81
Сера	13	8										
Алюминий	28	17,5	20	29	22	26	27	20	8	19	30	
Магний			8,5									
Бакелит				10								
Кальция фторид						13						
%	№	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420
Калия нитрат				6								
Бария нитрат	26			44								
Бария хлорат						54						
Сурин железный	50	76	21	12								
Свинца оксид					3							
Свинца фторид							90					
Меди оксид					7							
Кальция фосфат									75			
Кремния оксид										55	28	
Сера			4								38	64
Алюминий	24	22	13	6	15				25		34	36
Магний				12			10	33			45	
Канифоль						15						
Асфальт						16						
Напалм					72							
Тефлон								67				
Жидкое стекло		2										

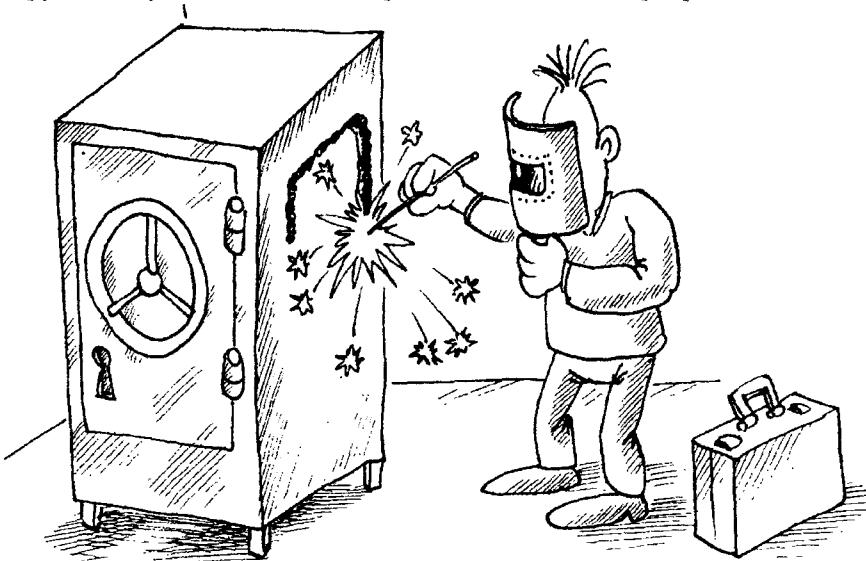
С алюминиевой пудрой термит сгорает значительно эффективнее, но процесс проходит с сильным разбрызгиванием реакционной массы и больше напоминает замедленный взрыв.

Применение для этой реакции магний-алюминиевых сплавов или чистого магния делает её ещё энергичнее. Кроме того, образуются твёрдые продукты сгорания, в отличие от жидкых алюминие-

вых шлаков. Вместе с тем, такой термит тоже используется, например, для муфельной сварки.

Если Вы потеряли ключи от гаража или забыли код собственно-го сейфа, используйте электроды «нового поколения».

**!** *Вы без проблем изготовите их на основе термитной смеси (сост. 396), нитроклея (нитролака или даже олифы) и же-лезной проволоки диаметром 3-4 мм. Для удобства воспламе-нения конец такого «электрода» густо покройте зажига-тельной подмазкой из пороховой мякоти, разведенной тем же нитроклеем. Ещё надёжнее воспользоваться специальными воспла-менительными смесями для термита. Главное, чтобы эта полезная игрушка не упала на пол и не прожгла бетонное перекрытие.*



Вы уже убедились, что поджечь термитный состав спичками дело неблагодарное, если не сказать безнадёжное, поскольку темпе-ратура воспламенения железо-алюминиевого термита  $1300^{\circ}\text{C}$ . Од-нако, введение в состав термитов окислительных солей позволяет значитель но снизить температуру их вспышки ( $600\text{-}700^{\circ}\text{C}$ ).

Для поджигания подобных составов используют специальные воспламенительные смеси, содержащие алюминий и сильный окис-литер (BaO<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, KClO<sub>3</sub> и др., табл. 39).

Разность удельного веса алюминия и оксидов металлов в не-прессованной термитной смеси способствует её расслоению, поэтому некоторые ферротермитные смеси включают легкоплавкую серу, цементирующую состав. Кроме того, температура воспламенения таких термитов значительно ниже.

Так, знаменитый **диасит** (сост. 397) включает оксид железа (70%), алюминиевые опилки (23%) и серу (7%). *Термитные компо-*

*ненты нагревают до ~160°C и пересыпают серой. Повтор-*



*но нагревают до плавления серы и в горячем виде прессуют.*

*Шлак от такого термита в контакте с водой выделяет сероводород.*

А этим термитным составом (сост. 398) несложно запрессовать форму любой конфигурации, достаточно к нему лишь прилить немного воды. Его так и называют – «литой термит». От обычных ферротермитных смесей он отличается добавкой обезвоженного гипса. Для его приготовления смешивают 3 весовые части оксида



*железа, 1 часть алюминиевого порошка, 1 часть алюминиевой пудры и 2 части гипса. Состав смачивают водой, пластичную массу загружают в форму и сушат не меньше недели в тёплом месте.*

Хотите срочно разбогатеть? Проведём синтез рубинов, состоящих, как известно, из окиси алюминия с небольшой примесью хрома, придающего кристаллам характерный розовый цвет.



*В фарфоровый тигель всыпьте последовательно 2 г фторида кальция  $CaF_2$ , термитную смесь (7 г оксида хрома  $Cr_2O_3$ , 3,4 г алюминиевой пудры и 5 г бихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  или 3 г хромового ангидрида  $CrO_3$ ), а сверху воспламенительный запал Кифальчича (3,5 г бертолетовой соли  $KClO_3$  и 1,5 г сахарозы; сост. 762).*

*Фтористый кальций использован в качестве флюса для снижения температуры плавления смеси, а хромпик как сильный окислитель для повышения температуры реакции.*



*Тигель установите в ящике с песком под вытяжкой. Реакция активизируется каплей концентрированной серной кислоты. Осторожно! За ослепительной реакцией, как и за солнечным затмением, лучше наблюдать через закопченное стекло.*

После охлаждения продуктов реакции на изломе и поверхности плава видны розовые кристаллики самодельных рубинов.



|| Если крупных карбункулов с первого раза обнаружить не удалось, не расстраивайтесь. Мне тоже.

Если же рубинам Вы предпочитаете шпинель (один из самых дорогих самоцветов, известный с глубокой древности), воспользуйтесь составом английских зажигательных авиабомб, термит которых усилен бариевой селитрой (сост. 410). Образующаяся после бомбардировки баритовая шпинель  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  представляет собой тугоплавкое соединение с температурой плавления 2040°C.

Также для снаряжения авиабомб англичане применяли железо-алюминиевую термитную смесь, сцепментированную жидким стеклом (сост. 411), для зажигания которой использовали воспламенительно-осветительный состав «**офорит**», состоящий из порошка магния с перхлоратом калия (1:1; сост. 466, табл. 25).

Германские термитные снаряды воспламенялись уже знакомым Вам составом из перманганата калия с железом (**смесь Рэя**, сост. 772).

В своё время немецкие зажигательные авиабомбы начинялись смесью двуокиси марганца  $\text{MnO}_2$  и алюминия (7:3; сост. 409), впрессованной в антрацен с добавкой перхлората калия.

Лично я, из патриотических чувств больше уважаю термитный состав русских 76-мм снарядов, включавший нитрат бария и калия, оксид железа, магний, алюминий и серу (сост. 412).

Американцы первыми применили в военных целях смеси термита с так называемым «отверждённым» или «сгущённым» маслом, добавляя в него оксиды свинца и меди (сост. 413). Для воспламенения такого высокотемпературного напалма используют специальные зажигательные смеси, например, перхлорат калия с перекисью бария и алюминиевой пудрой (70:12:18; сост. 783).

Другая известная американская зажигательная смесь на основе хлората бария, алюминия, канифоли и асфальта (сост. 414) в своё время воспламенялась специальными составами свежевосстановленного железа с селитрой (1:1; сост. 789) или магния со свинцовым суриком  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (2:3; сост. 779).

Температура горения некоторых термитных составов достигает 3000°C, при этом большинство контактирующих материалов не

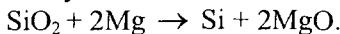
только плавится, но и бурно испаряется. Использование в алюминотермии окислов меди и свинца в присутствии напалма приводит к столь активному протеканию реакции, что она больше напоминает взрыв (сост. 413).

Появившиеся в последнее время экзотические виды термита обладают рядом неоспоримых преимуществ. Так, **фторидные термиты** выделяют ядовитый дым, что делает их перспективными для военных целей. Обычно, это магниевые или алюминиевые смеси с фторидами тяжёлых металлов, к примеру,  $\text{PbF}_2\text{-Mg}$  в соотношении 9:1 (сост. 415).

**Тефлоново-магниевый** терmit (2:1), который можно попытаться приготовить из отслуживших сковородок, образует в зоне горения токсичную среду фтора, воспламеняющего органические вещества (сост. 416).

Горение **фосфорного термита**, состоящего из ортофосфата кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и алюминия (3:1, сост. 417), сопровождается выделением зловонного фосфористого водорода, спонтанно вспыхивающего на воздухе, особенно во влажной среде. Для приготовления такого термита вполне подойдёт любое фосфорное удобрение.

Для корпусов зажигательных авиабомб иногда используются магниево-алюминиевые сплавы типа «электрон» (Mg 90,5-93,8%) либо ПАМ, обладающие большой энергией горения, тушить которые весьма проблематично. Воду они разлагают с выделением взрывчатого водорода. При попадании в воду, горящий магний разгорается ослепительно ярко. Даже песок до определённой степени облегчает его горение, выступая окислителем:



Хотите поджечь песок? Не верите?

**Смесь 6 г мелкого кварцевого песка (лучше растёртого в ступке) и 5 г магниевого порошка (сост. 418) зажгите в ту-**



гоплавкой пробирке с помощью магниевой ленты или одного из описанных воспламенительных составов. Реакция протекает очень бурно с выбросом ослепительно-ярких искр и прожиганием пробирки. Для безопасности подставьте тазик с песком и не забудьте предварительно позонить по телефону 01.



В ходе этой реакции образуется аморфный кремний. Его кристаллическая форма, сходная с решёткой алмаза, является самым распространённым полупроводниковым материалом. Если Вы на думаете починить диод в радиоприёмнике любимой тёщи или решите сделать собственную солнечную батарею, без знания следующего эксперимента Вам не обойтись.

**⚠ Тонкую смесь из 9 г кварцевого песка, 11 г порошка алюминия и 12 г серного цвета (сост. 419) насыпьте в самодельный глиняный тигель (если не жалко, то в фарфоровый). Для поджигания используйте любой из приведенных выше воспламенительных составов или воспользуйтесь старым патроном от электролампочки, к молибденовым стержням которого укрепите остатки вольфрамовой спирали. Сера активирует горение, и реакция протекает очень бурно. Остывший тигель разбейте и его содержимое под тягой (!)**

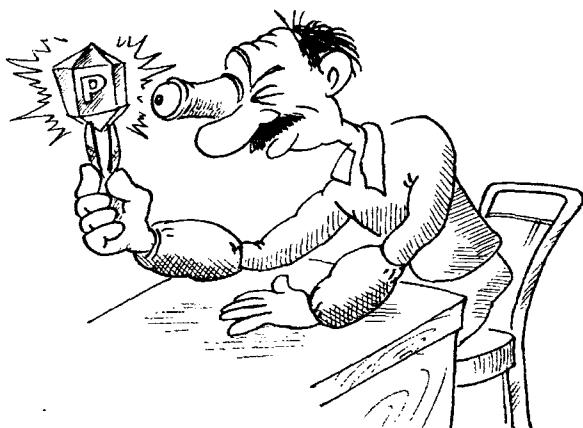
перенесите в стакан с разбавленной соляной кислотой. При этом активно выделяется сероводород, частично водород (из-за избыточного алюминия) и силан (из-за примесей силицида алюминия). На дне стакана останутся кристаллики кремния, которые элементарно спутать с техническими алмазами, тем более, что стекло они режут не хуже.

При желании их можно перекристаллизовать. Дело в том, что кремний неплохо растворяется в расплавленных металлах (цинке, магнии, алюминии и др.) и кристаллизуется при охлаждении. Легче всего воспользоваться цинком, который плавится при 419°C. Впервые об этом догадался почётный член-корреспондент Петербургской АН французский химик Анри Сент-Клер Дэвиль (1818-1881).

Серо-алюминиевая смесь (сост. 420) с 1913 г. самостоятельно использовалась в некоторых системах зажигательных снарядов.

### 15.3. Светоносцы

«Если всю жизнь держаться в тени, то Вам точно ничего не светит», — решил гамбургский купец Хенниг Брандт и в зрелом возрасте занялся алхимией. При очередной попытке выделить «философский камень» термическим разложением не менее философского продукта — мочи, он в 1669 г. получил кристаллы чудесного вещества, светящиеся в темноте.



По внешнему виду они не отличались от алмазов и играли на солнце всеми цветами радуги. Правда, на этом сходство заканчивалось, потому, что для их воспламенения было достаточно дуновения воздуха. Этим веществом оказался

**белый фосфор.** Приоритет его открытия весьма запутан, так как ещё арабские алхимики XII в. (Альхильд Бехильд) владели этим секретом.

Сегодня получить белый фосфор может даже школьник. И не обязательно для этого прокаливать мочу, достаточно соскоблить с боковых поверхностей спичечных коробков немного бурого вещества, содержащего, в том числе, красный фосфор, или попросить в школьной или институтской химической подсобке треть грамма красного фосфора.

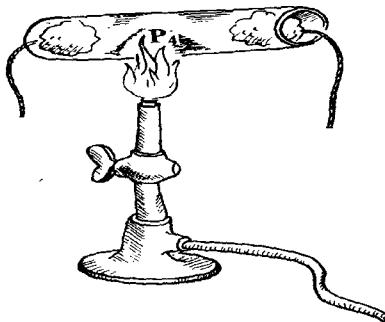
*Драгоценный продукт вносят*



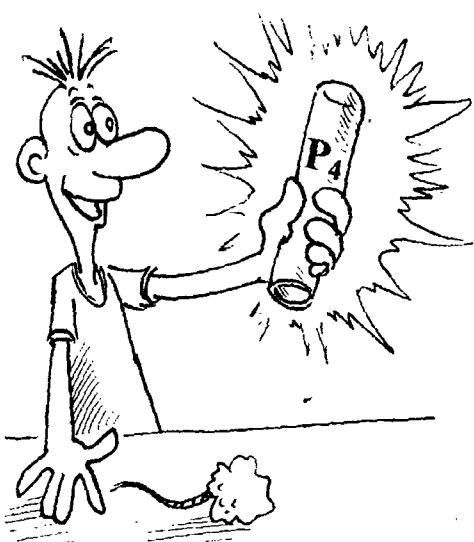
*в середину стеклянной*



*трубки, края которой за-  
крывают ватными там-  
понами, с привязанными  
нитками и тщательно  
прокаливают на спиртовке, доби-  
ваяясь его возгонки. Охлаждённую  
трубку осторожно вскрывают  
(ватные тампоны могут заго-  
реться). В затемнённом помещении*



*трубка светится, как неоновая  
реклама, а при её встряхива-  
нии или дуновении воздуха  
содержимое вспыхивает.*



Вскрывать трубку лучше под тягой или на улице, так как пары образовавшегося белого фосфора ядовиты, а смертельная доза для взрослого человека составляет всего 150 мг.

Если полученный белый фосфор растворить в сероуглероде (можно в бензоле или скапидаре) и пропитать этой жидкостью фильтровальную бумагу, то после высыхания она загорится.



|| Этим рецептом пользовались и церковнослужители в поисках чуда, смачивая фитиль свечки, и диверсанты.

*Чтобы не было сбоя, лучше прокаливать сухой красный фосфор*

**!** *без накопившейся гигроскопичной фосфорной кислоты, для чего его предварительно промывают водой и сушат. Возгорание облегчает примесь в зажигательной суспензии остатков красного фосфора. Возгонку удобнее проводить в пробирке с неплотной пробкой и в ней же растворять продукт. И главное, после процедуры тщательно помыть руки и не употреблять молоко и жирную пищу.*

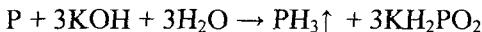
Уже при комнатной температуре белый фосфор постепенно испаряется, а энергия его медленного окисления кислородом воздуха выделяется в виде света. Это явление получило название «хемилюминесценция» и для того, чтобы его наблюдать, достаточно ночью спичкой несильно провести по коробку, не добиваясь воспламенения.

**i** ✓ Белый («жёлтый») фосфор  $P_4$  представлен несколькими аллотропными формами.  $\alpha$ -Модификация – кубические прозрачные кристаллы, мутнеющие на свету;  $d = 1,828$ ; чаще воскообразное жёлтое вещество;  $t_{\text{пп}} 44^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 257^\circ\text{C}$ ; мало растворим в воде; хорошо растворим в сероуглероде (до 900%); растворим в бензоле (3,2%), эфире (1,04%), четырёххлористом углероде (1,27%) и этаноле (0,31%).  $\beta$ -Модификация – ромбические кристаллы;  $d = 1,88$ ; образуется из  $\alpha$ - $P_4$  при  $77^\circ\text{C}$ . В расплавленном виде вызывает сильные ожоги. В сочетании с сильными окислителями образует легковоспламеняющиеся и взрывчатые смеси.

Вам не приходилось видеть ночью на кладбище у свежих могил, как блуждают зловещие бледно-голубоватые огни? Они надёжно охраняют покой загробного мира, нагоняя страх на непрошеных гостей. Иногда блуждающие огни можно встретить и на болоте. Потусторонние силы к этому явлению, конечно же, отношения не имеют. Поверьте, что НЛО здесь тоже не при чём. Так окисляется фосфористый водород, который образуется при гниении в бескислородной среде.

В поисках таких огней не обязательно ночью ходить по кладбищу.

Алхимик Жанжард (1783) при попытке выделить «фосфорную печень», растворяя белый фосфор в щелочи, получил зловонный газ **фосфин**, воспламеняющийся при соприкосновении с воздухом:



Однако для лабораторного синтеза фосфина чаще используют гидролиз фосфидов.

*Смесь 1,5 г магниевого*

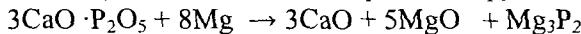
*порошка с 2 г красного  
фосфора интенсивно  
прокаливают в тугоплавкой  
пробирке под тягой. Осторожно!*

*При вспышке пробирка  
может расплавиться,  
поэтому подложите под неё  
асбестовую сетку. Охлаждённую  
пробирку разбивают и  
извлекают содержимое.*

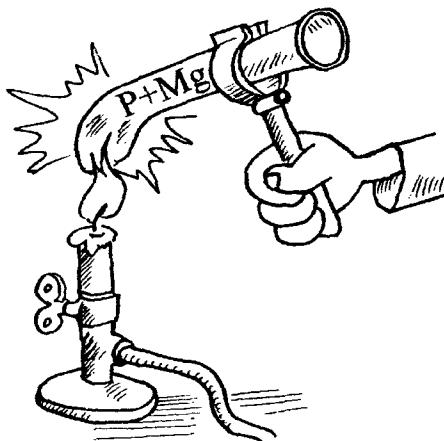
*Если образовавшийся фосфид магния  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  ночью бросить в лужу, над её поверхностью будет эффектно загораться газ фосфин.*



до белого состояния (на 1 г магниевого порошка берут 3 г золы):



Напротив, в производстве карбида кальция категорически запрещено использовать известняк, содержащий примесь фосфатов, так как образующийся из него ацетилен может самовоспламеняться.



Для получения фосфидов также можно использовать металлический кальций или на трий. Гидролиз фосфидов в разбавленных минеральных кислотах протекает ещё более энергично.

В случае отсутствия фосфора можно воспользоваться фосфорными удобрениями, например, суперфосфатом, фосфоритами, апатитами и даже костяной золой, прокаленной

В своё время **карбидо-фосфорную** смесь иногда применяли в осветительных буях для обозначения фарватера в шторм.

- ✓ **Фосфин (гидрид фосфора)  $\text{PH}_3$**  – бесцветный ядовитый газ, с запахом несвежей рыбы; в 1,2 раза тяжелее воздуха;  $t_{\text{кип}} -87^\circ\text{C}$ ; растворим в воде, бензole, эфире и сероуглероде. Получают взаимодействием фосфидов ( $\text{Ca}_3\text{P}_2$ ,  $\text{AlP}$  и др.) с водой или кислотами. Очищенный газ загорается на воздухе лишь при  $150^\circ\text{C}$ ; технический продукт самовоспламеняется из-за присутствия дифосфинов  $\text{P}_2\text{H}_4$  и  $\text{P}_2\text{H}_2$ ; в смеси с кислородом взрывается.
- ✓ **Дифосфин  $\text{P}_2\text{H}_4$  («жидкий фосфористый водород»)** – самовоспламеняющаяся на воздухе жидкость;  $t_{\text{кип}} -99^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 63^\circ\text{C}$ ; растворим в спиртах и скапиладре.
- ✓ **Диметилфосфин ( $\text{CH}_3)_2\text{PH}$**  – самовоспламеняющаяся на воздухе легкокипящая жидкость ( $t_{\text{кип}} 25^\circ\text{C}$ ).
- ✓ **Фосфид кальция  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  (трикальция дифосфид)** – красно-коричневые кристаллы;  $d = 2,5$ ;  $t_{\text{разл}} 1250^\circ\text{C}$ . Получают восстановлением фосфата кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  углеродом без доступа кислорода, либо взаимодействием кальция с фосфором. Разлагается водой и разведенными минеральными кислотами с выделением фосфина и дифосфина. Применяют в пиротехнике и в качестве воспламенительного средства во флоте.
- ✓ **Сесквисульфид фосфора  $\text{P}_4\text{S}_3$**  – жёлтое кристаллическое вещество;
- ✓  $t_{\text{кип}} 174^\circ\text{C}$  в бескислородной среде; растворяется в сероуглероде (1:1 при  $20^\circ\text{C}$ ) и в расплавленном нафталине. Устойчив при обычных условиях хранения, при комнатной температуре в присутствии влаги не изменяется. На воздухе воспламеняется при  $100^\circ\text{C}$ . Входит в состав многих фрикционных композиций. Применяется в производстве спичек, легковоспламеняющихся при трении о любую поверхность.
- ✓ **Фтористый тиофосфорил  $\text{PSF}_3$**  – бесцветный газ, самовоспламеняющийся на воздухе ( $t_{\text{кип}} -57,5^\circ\text{C}$ ).

#### *15.4. Ох, уж эти силаны!*

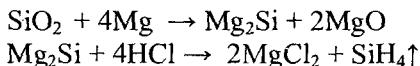
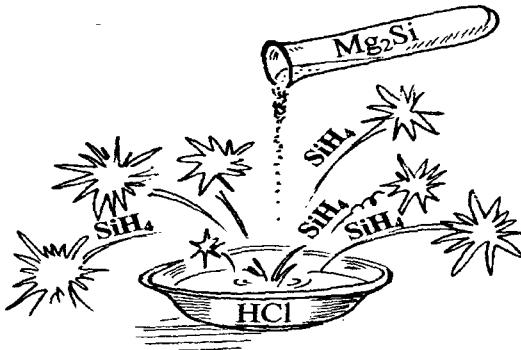
**П**есок мы с Вами уже поджигали, а вот если у Вас появится желание приготовить из него самовоспламеняющийся газ, можно попробовать.

По методу Бекетова-Черикова готовят смесь тщательно измельчённого речного песка (5 г) с магниевым порошком (8 г), как и для получения аморфного кремния, только с избытком магния. Вначале обогревают на пламени пробирку, зафиксированную в штативе под углом, а потом прокаливают её содержимое докрасна. Реакция экзотермична и может привести к расплавлению пробирки, которую после остывания раз-



бивают, а её содержимое высыпают под тягой в стакан с соляной кислотой (1:1).

**⚠ Образующаяся газовая смесь, основу которой составляет моносилан  $\text{SiH}_4$ , загорается на воздухе с сильным треском и красивыми (особенно в темноте) яркимиискрами раскалённых частиц образующейся двуокиси кремния:**

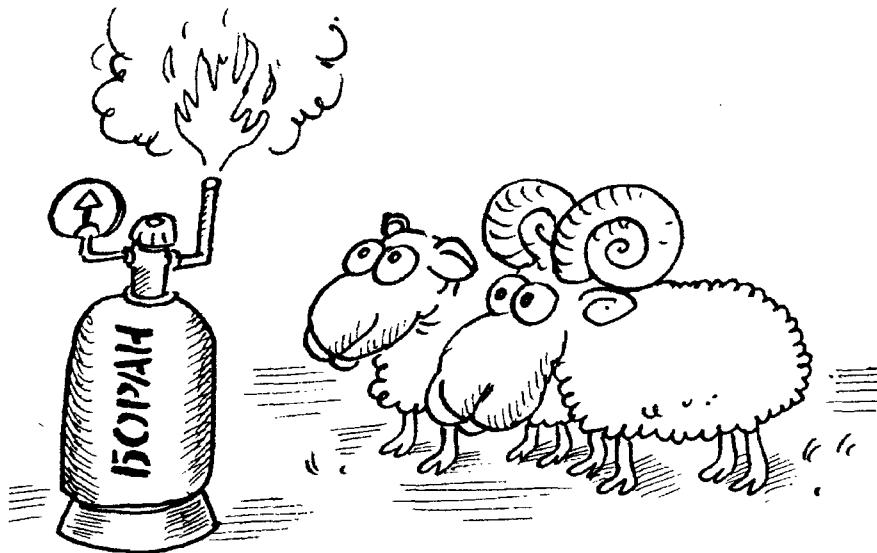


В качестве примеси эта газовая смесь обычно содержит водород, самовоспламеняющийся **полисилен** ( $\text{SiH}_2$ )<sub>n</sub> и легковоспламеняющиеся на воздухе **полисилианы**:  $\text{Si}_2\text{H}_6$  ( $t_{\text{кип}} -15^\circ\text{C}$ ),  $\text{Si}_3\text{H}_8$  ( $d = 0,72$ ,  $t_{\text{кип}} 53^\circ\text{C}$ ),  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  ( $d = 0,78$ ,  $t_{\text{пл}} -93^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} 85^\circ\text{C}$ ).

- ✓ **Моносилан  $\text{SiH}_4$  (кремневодород)** – бесцветный газ;  $t_{\text{пл}} -112^\circ\text{C}$ ; растворим в спирте, бензине, сероуглероде; постепенно разлагается водой. Получают разложением триэтоксилана или гидролизом силицидов металлов в кислой и щелочной среде. Легко окисляется воздухом со взрывом. Детонирует в присутствии галогенов.
- ✓ **Полисилен ( $\text{SiH}_2$ )<sub>n</sub> («непредельный гидрид кремния»)** – светло-коричневое твёрдое вещество, не растворимое в обычных растворителях, получают разложением  $\text{CaSi}$  ледяной уксусной кислотой. На воздухе самовоспламеняется.
- ✓ Многие производные кремния самовозгораются при доступе воздуха:  $\text{HC}(\text{SiH}_3)_3$  ( $t_{\text{кип}} 57^\circ\text{C}$ ),  $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$  ( $t_{\text{кип}} 114^\circ\text{C}$ ),  $\text{SiH}_3\text{N}_3$  ( $t_{\text{пл}} -82^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} 26^\circ\text{C}$ ),  $\text{As}(\text{SiH}_3)_3$  ( $t_{\text{кип}} 120^\circ\text{C}$ ),  $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_3$  ( $t_{\text{кип}} 255^\circ\text{C}$ ), а также **кремнийфториды**  $\text{Si}_2\text{F}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{F}_8$  ( $t_{\text{пл}} -1^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} 42^\circ\text{C}$ ),  $\text{Si}_4\text{F}_{10}$  ( $t_{\text{пл}} 67^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} 85^\circ\text{C}$ ),  $\text{Si}_{14}\text{F}_{30}$ .
- ✓ **Силикошавелевая кислота ( $\text{SiOOH}$ )<sub>n</sub>** – белый порошок, не растворимый в воде; реагирует со щелочами с выделением водорода. Получают гидролизом некоторых галогенидов кремния (например,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ) на холода в эквимолярном количестве воды. При трении или нагревании взрывается.
- ✓ **Тетразид кремния  $\text{Si}(\text{N}_3)_4$  и его комплексные перхлораты  $\text{Si}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Si}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$**  детонируют при нагревании или механическом воздействии.

## 15.5. В погоне за боранами

**П**о способу синтеза и свойствам гидриды бора, получившие вполне зоологическое название «бораны», очень напоминают **силаны и фосфины**. Они тоже имеют неприятный запах и самовоспламеняются на воздухе. Установлено, что в чистом виде, за исключением «нестабильного» метаборана  $B_5H_{11}$ , в абсолютно сухой атмосфере эти вещества относительно устойчивы. Однако, в присутствии следов влаги они загораются и часто со взрывом.



Также самовоспламеняются на воздухе **борогидриды** некоторых металлов (боронаты или боранаты)  $Me(BH_4)_n$ , низшие триалкилбораны  $B(Alk)_3$ , трифенилборан  $B(C_6H_5)_3$  и борациклопентаны. Соединения бора горят интенсивным зелёным цветом с жёлтым оттенком.



✓ **Бороводороды** (гидриды бора, бораны)  $B_2H_6$  ( $t_{\text{кип}} -107^\circ C$ ),  $B_4H_{10}$  ( $t_{\text{кип}} 18^\circ C$ ),  $B_5H_{11}$  ( $t_{\text{кип}} 63^\circ C$ ) и  $B_5H_9$  ( $t_{\text{кип}} 60^\circ C$ ) – бесцветные газы и легко-кипящие жидкости, самовоспламеняющиеся на воздухе. Диборан  $B_2H_6$  получают взаимодействием  $BCl_3$  с водородом, а тетраборан  $B_4H_{10}$  – его пиролизом. Диборан на холода образует с фосфином  $PH_3$  бесцветные самовоспламеняющиеся кристаллы  $H_3PBH_3$ , а с трифторидом фосфора  $PF_3$  газ состава  $F_3PBH_3$  ( $t_{\text{кип}} -62^\circ C$ ), также загорающийся на воздухе.

- ✓ **Борогидрид алюминия**  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  (тетрагидроборат или бороиат алюминия) – бесцветная жидкость;  $d = 0,554$ ;  $t_{\text{пл}} -64^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 45^\circ\text{C}$ ; гидролизуется водой. Получают взаимодействием хлорида алюминия  $\text{AlCl}_3$  с  $\text{NaBH}_4$ . На воздухе загорается.
- ✓ **Триалкилбораны:** триметилборан  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  – бесцветный газ ( $t_{\text{кип}} -22^\circ\text{C}$ ); триэтилборан  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  – бесцветная жидкость ( $t_{\text{кип}} 95^\circ\text{C}$ ); трифенилборан  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  – твердый белый порошок ( $t_{\text{пл}} 142^\circ\text{C}$ ). Самовоспламеняются на воздухе и могут взорваться в присутствии воды.
- ✓ **Боразола трироданид**  $1,3,5-(\text{SCN})_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$  («трироданид иеорганического бензола»,  $1,3,5$ -трироданидтриборинтриимина) плавится при  $176^\circ\text{C}$  и представляет интерес в качестве перспективного ракетного топлива.



## 15.6. Металлорганические зажигалки

**И**ногда даже сухая раскаленная пустыня может стать не самым плохим прибежищем. Дело в том, что подобный климат не лучшим образом подходит для боевого применения очень опасных **металлорганических зажигательных средств**. Они обладают высокой склонностью к самовоспламенению на воздухе, особенно в присутствии влаги. Практическое применение в военном производстве зажигательных средств нашли некоторые металлпропизводные алкил-, арил- и трифенилметана.

Некоторые из этих веществ получаются довольно просто.

**В частности, чтобы синтезировать диэтилцинк, самовоспламеняющийся на воздухе голубовато-лунным пламенем, достаточно цинковые опилки залить йодистым этилом и слегка нагреть. При отсутствии йодистого этила, его получают из этилового спирта. Для этого к 15 мл этанола при постоянном помешивании приливают 10 мл воды и 15 мл концентрированной серной кислоты. К охладившемуся до комнатной температуры раствору присыпают 15 г йодида калия. Гомогенную массу перегоняют над кипятильным камнем (осколком битого глиняного горшка), отбирая фракцию с температурой кипения  $70-75^\circ\text{C}$ . Йодистый этил плохо растворим в воде (0,4%)<sup>20</sup>, поэтому его собирают в приемник с холодной водой, в виде тяжёлой ( $d = 1,99$ ) бесцветной жидкости.**





Если смесь йодистого этила с цинковой пылью нагреть на открытом воздухе, то выделится диэтилцинк и ничего не будет... Ни Вашей лаборатории больше не будет, ни квартиры. Добавится только работы пожарным.

По этой причине наработку и перегонку диэтилцинка проводят либо в токе инертного газа (чаще всего азота), либо не проводят совсем. Но только не собирают отгон под слоем воды, как это рекомендуют некоторые интернет-пиротехники, потому что в её присутствии диэтилцинк может детонировать.

-  ✓ **Диэтилцинк**  $Zn(C_2H_5)_2$  – бесцветная жидкость со специфическим запахом;  $d = 1,21$ ;  $t_{пп} -28^\circ C$ ;  $t_{кип} 115-120^\circ C$ . Растворяется в органических растворителях. Реагирует с водой (часто со взрывом), выделяя взрывоопасную газовую смесь. Самовоспламеняется на воздухе. Получают реакцией йодистого этила с цинково-медной парой в среде азота.
- ✓ **Диметилцинк**  $Zn(CH_3)_2$  – бесцветная жидкость с неприятным запахом;  $d = 1,25$ ;  $t_{пп} -29^\circ C$ ;  $t_{кип} 44^\circ C$ . Самовоспламеняется на воздухе. Реагирует с водой, образуя взрывоопасную воздушно-метановую смесь. Получают взаимодействием цинка с йодистым метилом.
- ✓ **Триметилалюминий**  $Al(CH_3)_3$  – бесцветная жидкость;  $t_{пп} 15^\circ C$ ;
- ✓  $t_{кип} 126^\circ C$ . Самовоспламеняется на воздухе. Бурно (до взрыва) реагирует с водой.
- ✓ **Триэтилалюминий**  $Al(C_2H_5)_3$  – бесцветная жидкость;  $t_{кип} 185^\circ C$ ; растворяет алкильные производные щелочных металлов. Самовозгорается на воздухе.
- ✓ **Диметиляберниллий**  $Be(CH_3)_2$  – химически очень активное бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в эфире, не растворимое в бензоле. Бурно реагирует с водой и спиртами, выделяя взрывоопасный метан. При  $200^\circ C$  без доступа воздуха возгорается. На воздухе и даже в атмосфере углекислого газа самовоспламеняется. Концентрированный эфирный раствор загорается на воздухе и реагирует с углекислотой с образованием уксусной кислоты.
- ✓ **Дизтилберилий**  $Be(C_2H_5)_2$  – бесцветная жидкость;  $t_{пп} -12^\circ C$ ;  $t_{кип} \sim 200^\circ C$ . Воспламеняется на воздухе.
- ✓ **Диметилмарганиец**  $Mn(CH_3)_2$  – жёлтый порошок, не растворимый в эфире, на воздухе самовозгорается.
- ✓ **Дипириденинилникель**  $Ni(C_5H_4N)_2$  – представляет смесь  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомеров, пирофорен.
- ✓ **Триметилсурыма**  $Sb(CH_3)_3$  и **триэтилсурыма**  $Sb(C_2H_5)_3$  – бесцветные жидкости ( $t_{пп} 78^\circ C$  и  $158^\circ C$  соответственно), растворимые в бензоле, плохо растворимые в воде, самовоспламеняются на воздухе. Получают действием алкильоидов на антимонид калия  $K_3Sb$ .





- ✓ **Триметилвисмут**  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$  – самовоспламеняющаяся на воздухе, дымящая бесцветная жидкость;  $t_{\text{кип}} 110^\circ\text{C}$ ; растворяется в спирте, ацетоне; трудно растворяется в воде, реагирует с кислотами, галогенами и серой.
- ✓ **Магнийдиалканы**  $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  – бесцветные кристаллические вещества, растворимые в эфире. Самовоспламеняются на воздухе и даже в атмосфере углекислого газа. Очень бурно реагируют с водой, спиртами и аммиаком.
- ✓ **Диметилаты**  $\text{Me}(\text{CH}_3)_2$  **щелочиоземельных металлов** Ca, Sr и Ba – бесцветные твёрдые вещества, получаемые взаимодействием металлов с  $\text{CH}_3\text{J}$  в пиридине. Возгораются на воздухе. С водой бурно разлагаются с выделением метана.
- ✓ **Этилнатрий**  $\text{NaC}_2\text{H}_5$  – белый порошок, плохо растворимый в органических растворителях. Реагирует с бензолом, спиртом и эфиром. Получают обработкой металлического натрия бромистым этилом в бензоле. При нагревании в закрытом сосуде разлагается без плавления. На воздухе самовоспламеняется.
- ✓ **Фенилнатрий**  $\text{NaC}_6\text{H}_5$  – твёрдое тугоплавкое кристаллическое вещество; растворяется в углеводородах, бурно реагирует с водой. Получают взаимодействием натрия с дифенилртутью  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  или с галогенбензолами  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hal}$  в толуоле. Мгновенно воспламеняется на воздухе, при осторожном окислении люминесцирует. Хранят и часто используют в диверсионных целях в виде растворов, по мере испарения которых самовозгорается.
- ✓ **Фениллитий**  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  – бесцветный кристаллический порошок; растворяется в эфире, плохо растворяется в углеводородах, очень бурно реагирует с водой. На воздухе тлеет красивыми жёлтыми вспышками, воспламеняясь на ветру. Хранят в виде растворов, получаемых взаимодействием суспензии лития в бензольно-эфирной (7:3) смеси с хлорбензолом. При медленном окислении с ограниченным доступом воздуха хемилюминесцирует жёлтым светом.
- ✓ **Трифенилметилнатрий**  $\text{NaC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  – красный кристаллический порошок, воспламеняющийся на воздухе; растворим в эфире; не растворим в углеводородах; бурно взаимодействует с водой. Получают обработкой трифенилметана амальгамой натрия в эфире.



## 15.7. Первую группу кому зря не присваивают

**В**ам не приходилось в детстве делать натриевый взрывпакет или хотя бы видеть, как это получается у Ваших приятелей во дворе?



*Кусок металлического натрия, извлечённый из распиленного автомобильного или авиационного клапана, завёрнутый в промокательную бумагу, достаточно бросить в лужу, чтобы через несколько секунд напугать незадачливого прохожего. Это взрывается образовавшийся гремучий газ.*

*Металлический калий можно даже не заворачивать. Он взрывается при соприкосновении с водой. Реже он просто загорается фиолетовым пламенем и быстро кружится на поверхности воды, но в конце всё равно взрывается.*



*Осторожно! Реакция протекает с выделением мелкодисперсной щёлочи. Об этом напомнит кашель и першение в горле, если подобный эксперимент проводить в помещении.*

Часто в качестве теплоносителя в тех же клапанах двигателей внутреннего сгорания используют жидкий даже при комнатной температуре эвтектический сплав натрия с калием (1:2;  $t_{\text{пл}} 4^{\circ}\text{C}$ ), который, как и металлический калий, при контакте с водой горит или взрывается.

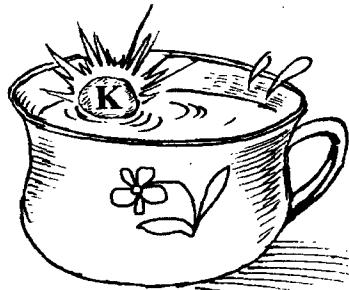
Нагретые щелочные металлы легко загораются на воздухе, при наличии следов влаги воспламеняются в атмосфере хлора, а с жидким бромом или при растирании с серой взрываются. Они вызывают детонацию ацетилена.

Ещё одна опасность подстерегает при работе с долгохранящимися щелочными металлами, особенно в мелких обрезках. Например, металлический калий постепенно покрывается **надперекисью  $\text{KO}_2$** , изолированной от металла прослойкой окиси  $\text{K}_2\text{O}$ , а попытка его разрезать и контактирование слоёв может привести к взрыву.

Если Вы не попали в число счастливых обладателей клапана от мотора, не расстраивайтесь. Я подскажу, как можно получить металлический натрий с помощью электрической лампочки.



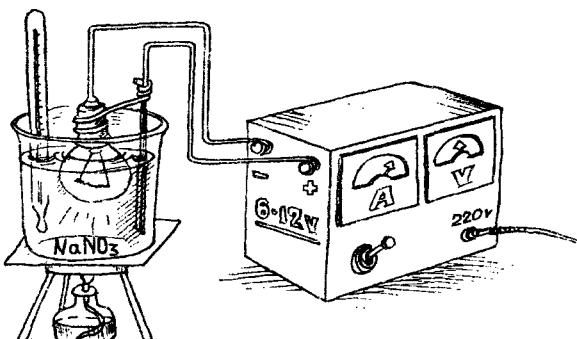
*Достаточно расплавить в химическом стакане нитрат натрия ( $\sim 350^{\circ}\text{C}$ ), опустить в него светящуюся от постоянно-*



го электрического тока лампочку и положительный электрод (анод). На внутренней поверхности стекла образуется зеркальный налёт натрия. Дело в том, что нагретое стекло становится электропроводным, а спираль включенной лампочки выполняет роль электронной пушки, нейтрализующей катионы натрия, легко проникающие сквозь стекло из селитры. Не применяйте для этого эксперимента более дорогие криptonовые лампочки – в атмосфере этого тяжёлого газа восстановление протекает медленно. Электроды к цоколю укрепите тонкой проволокой, паять их нежелательно.

К сожалению, этот опыт не подходит для получения металлического калия, так как более крупный размер его атомов не позволяет проникать через решётку нагретого стекла. Не расстраивайтесь, в следующей книге Вы узнаете, как для этого можно приспособить старую швейную машинку «Zinger».

- ✓ **Натрий** **Na** – серебристо-белый мягкий, тягучий металл;  $d = 0,971$ ;  $t_{\text{пп}} 98^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 883^\circ\text{C}$ . Его пары в водороде фиолетового цвета, эфирный раствор – пурпурной окраски, а аммиачный – фиолетово-голубой. На воздухе он быстро окисляется, в жидком виде сразу загорается жёлтым пламенем, бурно (до взрыва) реагирует с водой. Получают электролизом расплавов поваренной соли. Применяют в органическом синтезе и в качестве жидкого теплоносителя.
- ✓ **Калий** **K** – мягкий и пластичный серебристо-белый металл с лёгким фиолетовым оттенком;  $d = 0,862$ ;  $t_{\text{пп}} 63^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 776^\circ\text{C}$ . На воздухе загорается до плавления. Его голубой раствор в аммиаке имеет самую высокую электропроводность среди электролитов и вполне мог бы заменить электрические провода эластичными трубками с этой жидкостью, если бы не технические трудности эксплуатации. Горит фиолетовым пламенем. Взрывается с жидким бромом и серой, а в расплавленном виде – с хлором и ацетиленом. Хранят под слоем керосина или минерального масла. Применяют для получения взрывчатых пероксидов  $\text{K}_2\text{O}_2$  и  $\text{KO}_2$ , в качестве теплоносителя, в том числе и в атомных реакторах.



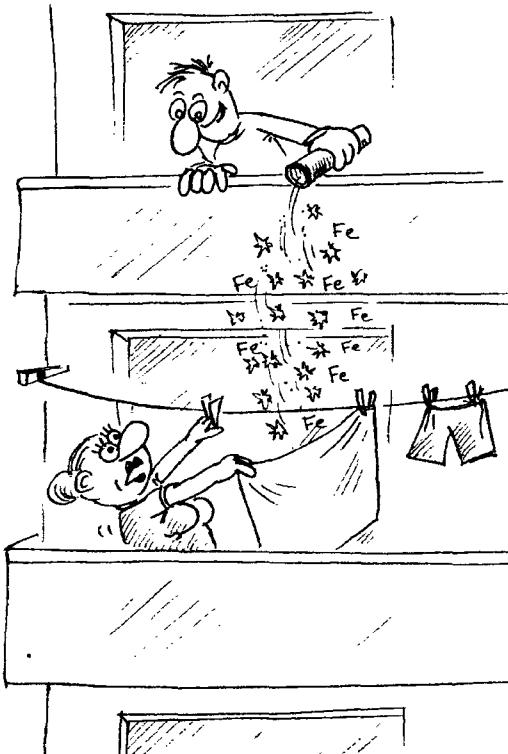
## 15.8. Эти пирофоры какие-то ненормальные

**С**транное свойство тонко измельчённого железа загораться на воздухе даже при комнатной температуре ещё в XIX в. описал немецкий физик Густав Магнус (1802-1870), работавший в Берлинском университете. Металлы в таком состоянии называются «пирофорными».

**⚠** Вы также можете наблюдать это явление, для чего понадобится слить растворы железного купороса и оксалата аммония или щавелевой кислоты. Выпавший жёлтый мелкокристаллический осадок надо отфильтровать, высушить, растереть и прокалить до почернения в пробирке, закрытой ватным тампоном.

Если высыпать этот остывший порошок с балкона, он загорится яркими искорками, но соседи Вас могут и не понять, особенно, если они там сушат бельё. Этот «холодный» фейерверк выглядит вполне достойно и чем-то напоминает новогоднюю ёлку с бенгальскими огнями. И давайте договоримся: приготовленное пирофорное железо не храните впрок!

Ещё более красочно горит пирофорный свинец. Как Вы понимаете, измельчить его до требуемого состояния механическим путём дело неблагодарное и безнадёжное.



 Воспользуемся химическим приёмом. Для приготовления продукта к раствору 10 г тартрата калия  $K_2C_4H_4O_6$  (виннокислый калий) в 20 мл воды добавьте раствор 15 г нитрата либо ацетата свинца  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  (свинцовый сахар) в 30 мл воды. Выпавший белый осадок отфильтруйте, высушите и прокалите в пробирке с ватным тампоном до прекращения разложения. Не ув-

 лекайтесь: температура плавления свинца всего 237°C. Остывший порошок высыпьте «струйкой» на землю. Он загорится голубоватымиискрами.

В промышленности мелкодисперсные металлы, обладающие пирофорными свойствами (молибден, вольфрам, хром, железо, кобальт и др.) получают испарением их ртутных сплавов (амальгам) выше 300°C.

Восстановлением оксидов кобальта, железа и никеля водородом при 250–380°C также образуются пирофорные металлы, которые из-за внедрения водорода воспламеняются лучше амальгамных. Например, чёрный порошок **пирофорного кобальта**, энергично окисляясь на воздухе, раскаляется в открытом сосуде до белого каления.

Для получения пирофорных металлов часто применяют метод восстановления растворённых в жидким аммиаке галогенидов никеля и кобальта металлическим натрием или кальцием.

Мелкодисперсные самовозгорающиеся металлы (никель, сурьма, висмут и др.) иногда нарабатывают электролитическим восстановлением их солей.

Так называемую **«взрывчатую сурьму»** получают электролизом галогенидов в сильно кислой среде (обычно, 33% раствор HCl). Эта чёрная аморфная модификация диамагнитна, имеет относительную плотность 5,64-5,97, детонирует от электрической искры, нагревания (~125°C) или удара. При комнатной температуре такая сурьма воспламеняется в парах брома и йода, а в среде хлора может взорваться.

Лёгкость к детонированию **электролитической сурьмы** объясняется тем, что при катодном осаждении в её кристаллическую структуру внедряется свободный хлор, действие которого на этот металл мы уже рассматривали.

По этой же причине нестабильная форма при длительном хранении теряет взрывчатые свойства, превращаясь в устойчивую серую модификацию.

Известны попытки практического использования этого ВВ, хотя, пожалуй, наиболее эффективными оказались стихийные взрывы, связанные с электролитическим производством металлической сурьмы.

Нагреванием металлического висмута до 110°С в 70% хлорной кислоте  $HClO_4$  получают «взрывчатый висмут», легко детонирующий при ударе.

Пирофорными свойствами в определённых условиях могут обладать самые неожиданные вещества. Кто бы мог заподозрить сульфид калия  $K_2S$ , применяемый в фотографии, в кожевенном производстве и в косметике для удаления волос, в склонности к самовозгоранию. Он гигроскопичен и разлагается в воде с выделением сероводорода, однако, как ни странно, на его основе можно приготовить несколько зажигательных составов.



Тонкоизмельчённую смесь сульфата калия  $K_2SO_4$  и сажи (2:1)



тищательно нагрейте до красного каления в течение часа в тугоплавкой трубке в слабом токе азота, получаемом термическим разложением смеси калийной селитры и железных опилок (1:20).

Сульфатную смесь можно прокаливать и в пробирке, прикрытой ватным тампоном, хотя конечный продукт получается чуть хуже. В ходе основной реакции образуется пирофорная смесь сульфида калия с избытком сажи, которая при высыпании из охлаждённой пробирки горит яркими фиолетово-краснымиискрами.

Для приготовления ещё одного пирофорного состава на основе сульфида калия понадобятся алюмо-калиевые квасцы.



Смесь алюмо-калиевых квасцов  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  с сахаром (1:1) расплавьте в тигле или даже в консервной банке и



нагрейте под тягой до окончания бурного вскипания паров воды. Частично обугленную остывшую массу разотрите в ступке и тщательно прокалите в тугоплавкой пробирке с



ватным тампоном до окончания выделения белого дыма. Образовавшаяся смесь окиси алюминия, сульфида калия и аморфного угля загорается при высыпании из пробирки серебристым дождём.

В старину вместо дорогого сахара в подобных составах применяли муку и даже отруби. На этом же принципе готовился некогда знаменитый «Гомбергов пирофор».



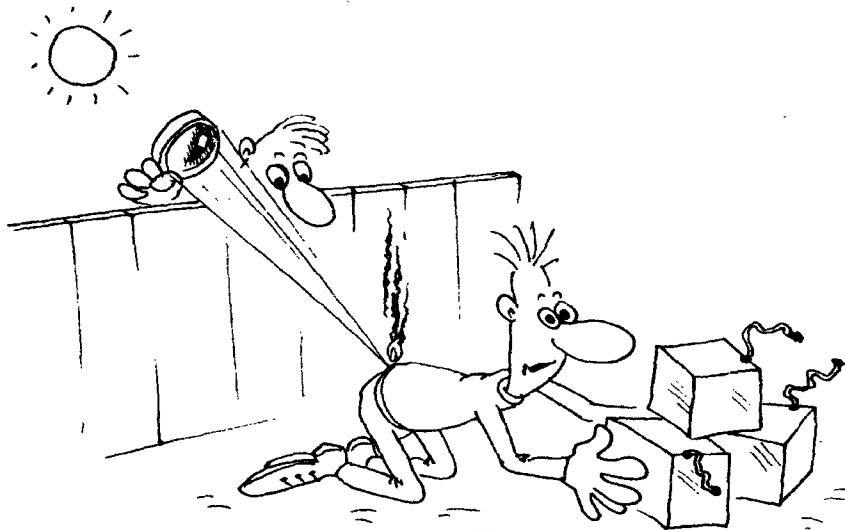
*В железной ложке растопите три части алюмо-калиевых квасцов и одну часть отрубей или муки, высушите продукт до почернения, измельчите, перенесите в стеклянную мензурку и тщательно нагрейте её на песчаной бане до появления голубого пламени. Через минуту после охлаждения состав готов к применению. Он воспламеняется на влажном воздухе.*



## Глава 16. Спрессованный свет

### 16.1. Светить, и никаких гвоздей

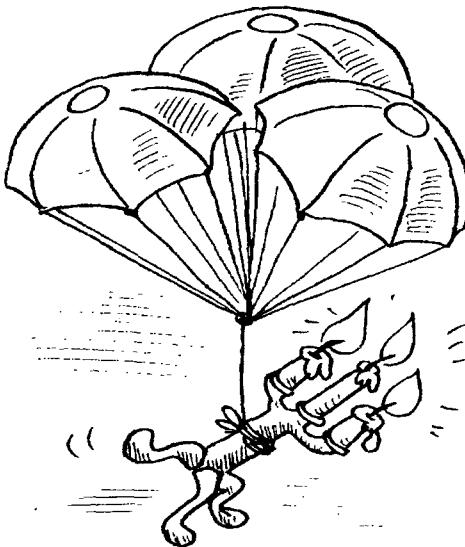
**В** 1831 г. некто химик Власов подал прошение в Российской военный департамент о «соизволении ему производить опыты над изобретённым им же особого рода огнём, пускаемым из ракет» для освещения позиций неприятеля.



В короткий срок составы, образующие при горении сильный свет, нашли применение для освещения местности, начиная от

«люстр» с магниевой лентой и специальных «факелов», сбрасываемых на парашюте при ночных разведках и бомбёжках, до глубинных осветительных бомб, используемых для поиска подводных лодок. Особо яркие **осветительные составы** применяются для фотосъёмок.

Человеческий глаз приспособлен к спектру солнечного света, в нём преобладают жёлтые лучи. Температура поверхности солнца около  $6000^{\circ}\text{C}$  и, естественно, пламенные пиротехнические композиции такой температуры не дают. Поэтому для компенсации цвета в современные осветительные составы вводятся дополнительно вещества, излучающие в жёлтой и соседней зелёной области видимого спектра.



Наиболее пригодными горючими компонентами для осветительных составов являются металлы магний и алюминий. Во-первых, они не поглощают лучи видимой части спектра, то есть, не влияют на окраску пламени, во-вторых, обладают высокой «калийностью» горения. Причём, алюминий из-за большего теплового эффекта при окислении горит ярче, правда, и больше искрит.

Искрение пиротехнических составов может быть форсовым из-за неполного сгорания в зоне реакции и шлаковым в силу разбрзгивания раскалённых продуктов горения. Оба фактора снижают силу света таких композиций.

Магний в зоне реакции частично испаряется ( $1100^{\circ}\text{C}$ ), не успев прореагировать, в связи с чем, чаще используются магниево-алюминиевые сплавы.

Из окислителей обычно используют нитрат и хлорат бария, излучающие в жёлто-зелёной области, и натриевую селитру – в жёл-

той. По спектральным характеристикам нитрат натрия является идеальным окислителем для осветительных составов, но он гигроскопичен.

Наиболее удачными цементаторами таких составов являются шеллак, олифа, касторовое масло, парафин и даже топлёное сало.



Современные осветительные составы имеют теплоту горения ~6,0 МДж/кг, температуру горения 2500-3000°C, длительность освещения от нескольких секунд до 8 мин, скорость горения 0,5-10 мм/с. Сила света пламени таких смесей колеблется в пределах  $10^4$ - $10^7$  кд. Излучение пламени главным образом тепловое и частично люминесцентное.

В числе наиболее употребительных композиций на базе магния и нитрата бария составы 421-427 (табл. 24), в том числе знаменитая английская осветительная смесь (сост. 422) и состав Шлада (сост. 425).

*Таблица 24. Осветительные составы*

%	№	421	422	423	424	425	426	427	428	429
Бария нитрат	74	66	68	30	40	75	66	65	55	
Стронция нитрат						6				
Сера									16	10
Магниевые опилки	20	30	32	70	52	21	24	19	35	
Шеллак	6	4								
Идитол							4	10		
Парафин						2				

%	№	430	431	432	433	434	435	436	437
Бария нитрат	75	68	75	72	60	66	66	47	
Алюминий (порошок)		14	18	22					
Алюминий (пудра)	20	14			13				
Магниевые опилки			4	4	14				
Сплав Mg-Al (1:1)						24	22	52	
Шеллак		4							
Идитол					13	10	9		
Парафин				2					
Олифа	5		3						
Масло касторовое							3	1	

%	№	438	439	440	441	442	443	444	445
Бария нитрат	76	64	63	68	75	71	76	60	
Сера	4	16	10	16	5	11	4	15	
Алюминий (порошок)	8		27	16		7	10	25	
Алюминий (пудра)	10	20			18	11	8		
Олифа					2				
Масло касторовое	2						2		

Таблица 24. Продолжение

%	№	446	447	448	449	450	451	452	453	454
Калия нитрат			12							
Натрия нитрат						3				
Бария нитрат	67	55	76				66	48	86	53
Стронция нитрат							11	12		
Калия хлорат						39				
Бария дноксид					92			24		
Марганца диоксид							1			
Пороховая мякоть				5						
Алюминий (порошок)	12	12	14	*						
Алюминий (пудра)	13	12								
Сплав Mg-Al (1:1)						37				
Ферросилиций					8					
Цирконий										47
Сурьмы (III) сульфид	6									
Криолит						9				
Шеллак	2	9				9	22	16		
Идигтол									14	
Декстрин						3				
Олифа			5							

Как видим, магниевая нагрузка таких смесей может значительно превышать теоретическую без ущерба скорости горения (8-10 мм), достигая содержания магния до 70% (сост. 424). Известны магниевые составы с бариевой селитрой, активизированные серой (сост. 428, 429) и имеющие скорость горения 7,5-30 мм/с.

Баритовые осветительные смеси на основе алюминия имеют более высокую температуру воспламенения (сост. 430, 431), поэтому для повышения чувствительности в эти композиции вводят различные добавки. В их числе: магний (сост. 432-434), магниевые сплавы (сост. 435, 436, а также **состав Вилселя** 437), сера (**состав Ландханса** 445, сост. 437-444), сульфид сурьмы (сост. 446), нитраты (сост. 447) и пороховая мякоть (**состав Погребнякова** 448).

В фашистской Германии одно время использовали осветительные смеси, содержащие более дешёвый ферросилициевый сплав или кремний (сост. 449).

В числе альтернативных окислителей помимо бариевой селитры разработчиками используются нитраты натрия (сост. 450) и стронция (сост. 425, 451 и 452), перекись бария (сост. 449 и 452) и двуокись марганца (сост. 451). Применение перхлората калия для сжи-

гания магний-алюминиевых сплавов позволило создать осветительные звёздки с силой света выше 84000 свечей (сост. 467).

Известны попытки немецких изобретателей фирмы Geka-Werke создать осветительные составы без металлов (сост. 451, 452), в которых в качестве горючего использованы цементирующие смолы, чаще шеллак и даже пёк. В аналогичных отечественных смесях применялся идитол (сост. 453).

Иногда для повышения световых показателей осветительных составов (до 20%) в них вводят «люминесцентные» добавки, например, фтористый натрий или криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (сост. 450).

С развитием новых технологий появились «светосильные» составы с цирконием (сост. 454).

## 16.2. Серость ослепляет темноту

**С**егодня каждый школьник знает, что «фотовспышка» – это мощная лампа, облегчающая фотографирование при недостатке освещённости. Однако ещё совсем недавно этим словом называли **фотоосветительные составы**. Они применяются и сегодня, а сила выделяемого ими света достигает сотен миллионов люменов при длительности свечения в доли секунды.

Некоторые из них по содержанию даже напоминают осветительные смеси, в отличие от которых никогда не прессуются и не цементируются, так как эти операции замедляют скорость их горения (табл. 25).

Наиболее подходящим горючим для фотовспышек является магний. Также применяются магниевые сплавы с алюминием, а реже алюминиевая пудра и даже цирконий (сост. 482) или его гидрид (сост. 483, 484).

Таблица 25. Фотосмеси

% \ №	455	456	457	458	459	460	461	462	463
Калия хлорат	75	63	43	52	69				
Калия перхлорат								77	50
Калия перманганат						43	81		
Алюминиевая пудра	25							23	50
Магниевые опилки		37	43			57	19		
Сплав Mg-Al (1:1)					31				
Сурьмы (III) сульфид			14	48					

Таблица 25. Продолжение

%	№	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473
Калия нитрат							75	70	50	63	70
Калия перхлорат	66	59	50	65							
Калия хромат						54					
Алюминиевая пудра	34						25	30			
Магниевые опилки		41	50			27			50	37	
Сплав Mg-Al (1:1)					35						30
Сурьмы (III) сульфид						19					
%	№	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483
Калия нитрат	65										
Бария нитрат							50	74	68	35	30
Стронция нитрат		60	50	64	70						
Бария диоксид											25
Уголь древесный	9										
Алюминиевая пудра	26					30		26			
Магниевые опилки		40	50				50		32		5
Сплав Mg-Al (1:1)					36						
Цирконий									65	28	
Циркония гидрид											7
Крахмал											5
%	№	484	485	486	487	488	489	490	491	492	
Натрия нитрат					50	59	60				
Бария нитрат	40										
Кальция нитрат								50			
Калия перманганат											75
Бария диоксид	20										
Марганца диоксид									55		
Молибденовая кислота				70							
Вольфрамовая кислота		75									
Алюминиевая пудра							40				
Магниевые опилки	13				50	41		50	45	25	
Сплав Mg-Al (1:1)		25	30								
Циркония гидрид	27										

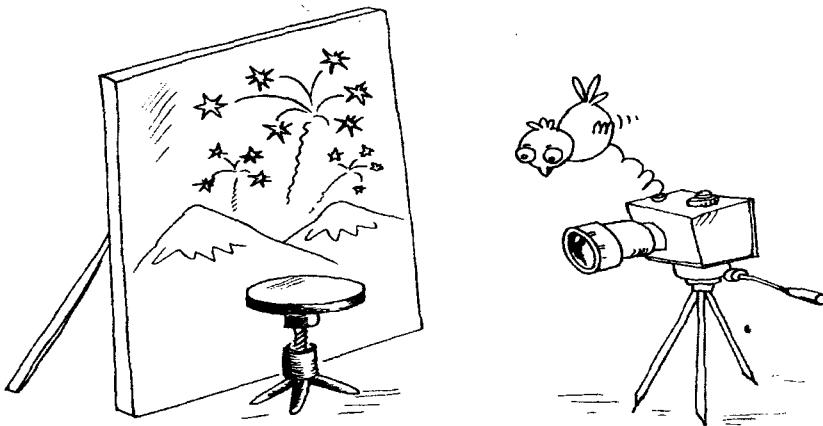
Вторым компонентом большинства бинарных фотосмесей являются активные кислородсодержащие окислители.

Применение для аэрофотосъёмки смесей с хлоратами (сост. 455-459) и перманганатами (сост. 460, 461, 492) до некоторой степени ограничено их механической чувствительностью и недостаточной химической стойкостью.

Составы с перхлоратами более стабильны (сост. 462-467). Наиболее известный из них «офорит» (сост. 466), разработанный анг-

лийскими «фотографами», также часто применяется в качестве воспламенительного средства.

 Следует знать, что фотоматериалы обладают разной чувствительностью к свету различной длины волн. «Нормальные» из них хорошо «работают» в диапазоне коротких волн от ультрафиолетовых до синих. Ортохроматическая фотоплёнка воспринимает свет от ультрафиолетового до жёлто-зелёного, а панхроматическая чувствительна во всём интервале видимого спектра.



Широкое применение получили фотосмеси с хлоратом (сост. 457, 458) и хроматом калия (сост. 468), активированные сульфидом сурьмы, а также составы с калийной селитрой (сост. 469-474).

Некоторые фотосмеси, особенно с добавлением горючих цементаторов, иногда применяются в качестве зажигательных (например, сост. 474) или осветительных средств (например, сост. 466).

Английскими разработчиками ещё в 1014 г. предложен удачный панхроматический состав на основе стронциевой селитры (сост. 475). Его вариации используются и сегодня (сост. 476-478).

Для работы с ортохроматическими материалами применяют в основном бариевые составы (сост. 479-484).

 Ещё в 1925 г. Парижским фотографическим конгрессом в качестве спектрального эталона предложена вакуумная лампа с вольфрамовой нитью и температурой накала 2127°C (2400К).

В связи с этим в силу спектральных характеристик удачными являются французские разработки фотовспышек на основе вольфрамовой (сост. 485) и молибденовой кислот (сост. 486). Причина в том, что в ходе их бурного восстановления магнием выделяющийся раскаленный вольфрам или молибден излучают свет не хуже эталонной лампочки, усиливая световую насыщенность пламени.



А вот применение, казалось бы, наиболее «подходящих» фотосветительных составов с нитратом натрия (сост. 487-489) и кальция (сост. 490) ограничено их высокой гигроскопичностью.

 Имейте в виду, что фотосмеси, спрессованные под давлением около  $1000 \text{ кг}/\text{см}^2$  и более, превращаются в прекрасные осветительные составы и вместо ослепительно-яркой вспышки медленно и стабильно горят со скоростью порядка 1 см/с.

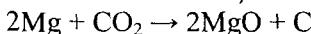
### 16.3. Любимый металл фотографов

**Н**е зря талант без труда иногда сравнивают с магниевой вспышкой: осветит на миг и потухнет во мраке.

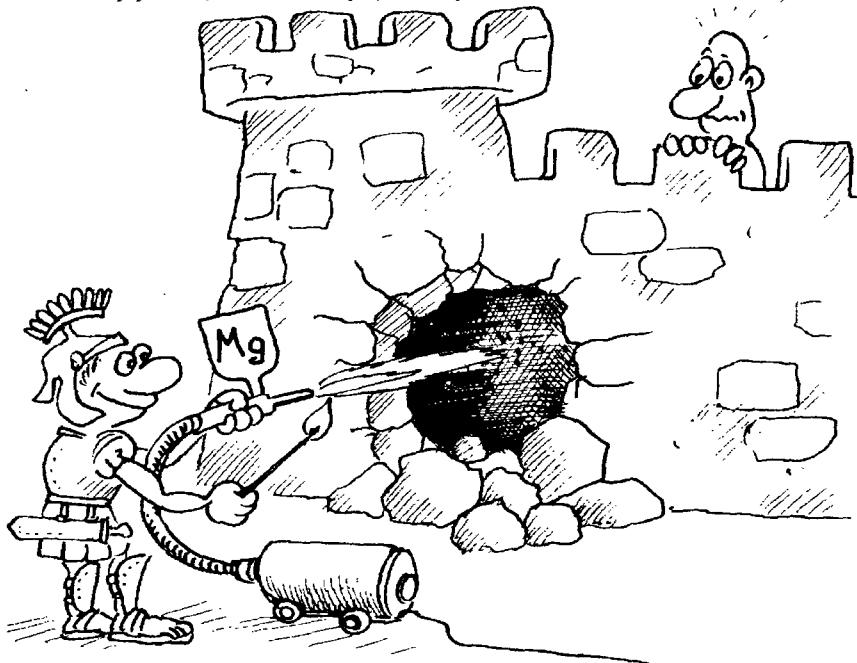
Трудно найти человека, не слышавшего о «взрывпакете» из магния, а вот видели его и тем более имели отношение к изготовлению далеко не все. Если Вы удачливый обладатель кусочка металлического магния или его сплава (например, электрон Mg-Al) это можно без затруднений исправить. Магниевая стружка воспламеняется около  $500^{\circ}\text{C}$  и горит ослепительно-белым пламенем, развивая температуру горения выше  $2000^{\circ}\text{C}$ .



*Зажжённый магний может продолжать гореть даже в атмосфере углекислого газа. Достаточно перенести его в стакан с несколькими кусочками сухого льда и яркое пламя начнёт сильно колотить от выделяющегося углерода:*



Выдувая магниевый порошок из длинной стеклянной трубы через пламя газовой горелки, можно получить вполне безопасную и очень эффектную вспышку (не забудьте надеть тёмные очки).



Представляете, если для этого дела приспособить пылесос, то знаменитый греческий огонь рядом «не угадывает».



Для изготовления магниевого взрывпакета необходимо смешать 3 г растёртого перманганата калия с 1 г порошка магния (сост. 492), завернуть в несколько слоёв бумаги, проделать с одной стороны дырку в 2 мм до состава и примотать последовательно пяток спичек так, чтобы головка крайней из них совпала с отверстием. Заворачивая состав, не увлекайтесь бумагой: в плотной оболочке взрыв, конечно, будет громче, но световой эффект (его гордость) пострадает.



**STOP** Этот состав рассчитан с кислородным дефицитом на яркую вспышку с «догоранием» магния на воздухе, а для более сильного «хлопка» содержание перманганата увеличивают (4:1, сост. 461).



Поджигать спички желательно с противоположной стороны от отверстия, тогда у Вас в запасе будет несколько драгоценных секунд, чтобы подальше выбросить эту опасную игрушку.



|| И не пытайтесь держать взрывпакет между колен, когда будете на пальцах отсчитывать секунды до его вспышки!

Для подобного взрывпакета можно использовать и алюминиевую пудру, но поджигать такой состав труднее и лучше использовать промежуточную воспламенительную смесь из описанных выше.

Кстати, сжигание алюминиевого порошка в токе кислорода позволяет получить ещё более «калорийное» пламя с температурой превышающей 3500°C.



|| На этом принципе сконструирован «огненный нож». Раскаленная струя смеси алюминиевого и железного порошка в токе кислорода прожигает трёхметровые бетонные конструкции. А это уже не шутки.

Не менее красиво «горит» алюминий или цинк с бромом или йодом.



Приготовьте смесь алюминиевого порошка с кристаллическим йодом (1:6) и высыпьте её в фарфоровый тигель. Запал нам не понадобится: для возбуждения реакции достаточно добавить каплю воды. Начнётся бурный процесс с выделением фиолетового дыма. Дело в том, что вода выступает катализатором этой реакции. Образующийся йодид алюминия возгоняется, частично разлагаясь от высокой температуры, выделяя пары йода и сгорая на воздухе до окиси алюминия



**(йод-алюминиевый запал).**

Аналогично реагирует в присутствии воды **цинково-йодная смесь** (1:4), действие которой Вы не раз наблюдали в фильмах про колдунов и теперь сможете отличить её по густым фиолетовым клубам «волшебного» дыма.

При высокой температуре цинк воспламеняется и горит великолепным ярким голубо-зелёным пламенем не хуже магния. Его высококалорийная порошкообразная смесь с серой (2:1) широко применяется в авиа-ракетном моделировании для снаряжения двигателей спортивных твёрдо-топливных ракет.

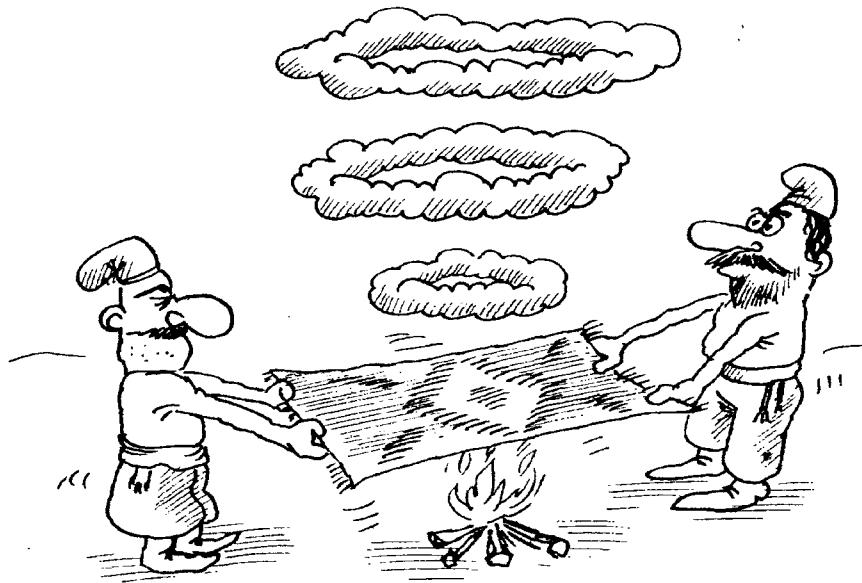
Ну а как поджечь железо Вы уже знаете. Правильно. В токе кислорода или хлора. Причём, горит оно настолько ярко, что вполне подойдёт для освещения улиц вместо разбитых фонарей.

**Глава 17. Цветовые вариации на тему*****17.1. И в серости есть свои оттенки***

**Е**щё дикии племени «тумбо-юмбо» для передачи сообщений на большие расстояния пользовались кострами, а древние персы даже создали целую систему сигнализации при помощи факелов, что-то типа азбуки Морзе.

Кто не знает красивых «бенгальских» огней, искры которых ярко сверкают в воздухе. Но мало кто догадывается, что своему назва-

нию они обязаны провинции древней Индии. Во время религиозных праздников жрецы наводили страх на молящихся, зажигая в полу-мраке храмов таинственные мёртво-зелёные и кроваво-красные огни.



В пиротехнике свечение цветного пламени широко используют для ночных сигнальных огней, цветных трасс и, конечно же, фейерверков. Как известно, окраска пламени производится введением в горящий состав некоторых веществ.

Впервые описал это явление и подробно изучил его шотландский физик Д. Брюстер (1781-1868), член Петербургской АН. Так, он установил, что натрий окрашивает бесцветное газовое пламя в жёлтый цвет, калий – в фиолетовый, селен – в голубой, а стронций – в карминово-красный.

В связи с особенностями человеческого глаза цветное восприятие может быть получено как монохромным (однородным) излучением, так и сложением участков видимого спектра. В пиротехнических составах имеет место как термическое возбуждение, включающее атомарное или молекулярное излучение газовой фазы пламени, так и люминесцентное.



**Люминофорами**, то есть, веществами способными светиться после поглощения ими энергии возбуждения, становятся некоторые продукты термического разложения пиротехнических составов. В основном это окислы, активированные примесями некоторых элементов, особенно углерода, серы, меди и цинка.



Ещё в старину были известны такие вещества, за которыми постепенно закрепилось название «**болонский фосфор**». Как свидетельствуют летописи, в XII в. безызвестный итальянский алхимик из Болоньи в поисках злополучного золота тщательно прокалил минерал тяжёлый шпат (разновидность сульфата бария). Остывший камень приобрёл способность некоторое время слабо светиться в темноте.

Поскольку горящие пиротехнические составы претерпевают подобные изменения, предлагаю исследовать это явление чуть подробнее и подготовить для начала простейший «**светонакопитель**».

**Для этого прокалите на металлической пластине до окончания вспенивания смесь борной кислоты с несколькими каплями раствора хвойного концентратного отечественного производства. В зависимости от крепости раствора остаточное жёлто-зелёное свечение «светомассы» после яркого освещения может наблюдаться в темноте до 10-15 секунд.**

Хорошие **фосфоресцирующие составы** дают довольно яркое свечение в течение нескольких часов, а при наличии радиоактивных примесей свечение может продолжаться несколько лет без «перезарядки». Естественно, что светящийся шлейф от подобных пиротехнических фигур (в частности, специальных сигнальных ракет) держится в небе продолжительное время, пока не растворится в воздухе от набежавшего ветерка.



Для изготовления состава, длительно светящегося в темноте фиолетовым цветом к смеси, содержащей 61 г негашёной извести, 18 г серы, 9 г плавикового шпата (фторида кальция), по 1,5 г сульфата калия и натрия, присыпают 6 г крахмала и приливают 3 мл 0,5% нитрата висмута. Тщательно перемешивают и прокаливают в фарфоровом тигле с крышкой. Остывший порошок быстро «заряжается» на свету и тут же готов к работе.





Этим составом можно притрусить любое изделие, свежевыкрашенное белой масляной краской, например, выключатель или дверь, чтобы не промахнуться в темноте.



Вполне приличные люминофоры, так называемый «фосфор Ленарда» нетрудно приготовить, прокалив в закрытом фарфоровом тигле в муфеле ( $800\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ ) 1,5 часа составы, представленные в таблице 26.

Таблица 26. Флуоресцентные составы

%	№	493	494	495	496	497
		Зелёный	Ж-зелёный	Жёлтый	Оранжевый	К-оранжевый
Натрия хлорид			4	3,8	3,6	3,4
Стронция карбонат	80					
Лития карбонат	2					
Кадмия сульфид			4	7,8	14,3	17,3
Цинка сульфид			80	76,9	71,4	69
Аурипигмент	2					
Сера	12					
Меди (II) хлорид 0,1% р-р		12		11,5	10,7	10,3
Талия нитрат 0,5% р-р	4					

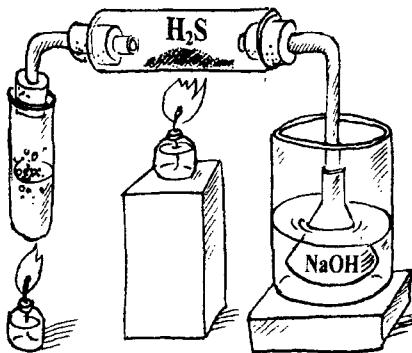
Такие флуоресцентные композиции включают основное вещество (сульфид бария, цинка, кальция, стронция или кадмия), металлоактиватор (медь, свинец, ртуть, мышьяк, марганец, висмут, талий или даже уран) и флюс, снижающий температуру плавления смеси ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и др.).

В завершение этой темы хотите ли Вы сделать универсальный долгиграющий комнатный фейерверк?



Тщательно прокалите аморфный сульфид цинка с микропримесью сульфида марганца (1:5000) в тугоплавкой стеклянной трубке (лучше кварцевой) в токе сероводорода до формирования чётких кристаллов. Для получения сероводорода смешайте серу,

парафин, силикагель или мелкий



кварцевый песок (3:5:2) и нагрейте в пробирке с газоотводной трубкой.

Остывший порошок пересыпьте в стеклянную банку с полимерной крышкой и можете использовать её вместо маракаса. При энергичном встряхивании в темноте наблюдаются яркие вспышки.

 Явление свечения под действием трения получило название «трибolumинесценция». Такой прибор можно использовать вместо фонарика, только после него долго трясятся руки.



К сожалению, люминесцентное свечение не столь интенсивно и общий вклад его в формирование цветного пламени сигнальных составов весьма скромный. Другое дело – излучение некоторых элементов и молекулярных групп, входящих в пиротехнические смеси или образующихся при их термическом разложении.

В качестве основных спектральных носителей цветности пламени выступают атомы некоторых элементов и следующие молекулярные фрагменты:

красное – Li, SrO, SrCl, SrBr, Ra, Eu, Gd, Sa;

оранжевое – CaCl, CaBr, CaJ, CaO;

жёлтое – Na, SrF, CaF, PO, Tb;

жёлто-зелёное – BaO, BO, Re, Mo;

зелёное – Cu, Tl, BaCl, BaBr, BaJ, CuO;

сине-зелёное – BaF, AlO, ZnO;

синее и голубое – Zn, Pb, BiO, In, Cs, As, Cd, Sb, Se, Te, S, CuI;

фиолетовое и пурпурное – K, Rb, Ga, CuBr, CuCl, CuO

Как известно, молекулярное излучение паров веществ характеризуется «полосатым» спектром поглощения, а атомарное – «линейчатым» (табл. 27).

Таблица 27. Спектральные характеристики атомарного излучения некоторых элементов

Элемент	Длина волны (интенсивность) $\lambda \text{ Å} (\varepsilon) 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$					
	Фиолетовый 4000-4400	Синий 4400-4900	Зелёный 4900-5650	Жёлтый 5650-5950	Оранжевый 5950-6200	Красный 6200-7500
Литий Li					6103 (3,8)	
Натрий Na				5896 (2,1) 5890 (2,1)		
Калий K	4047 (3,0) 4044 (3,0)					
Рубидий Rb	4216 (2,9) 4203 (2,9)					
Цезий Cs		4593 (2,7) 4556 (2,7)				
Медь Cu			5153 (6,2) 5218 (6,1)			
Магний Mg		4571 (2,7)	5167 (5,1) 5173 (5,1) 5184 (5,1)			
Кальций Ca	4227 (2,9)				6103 (3,9) 6122 (3,9) 6162 (3,9)	6573 (1,9) 6893 (1,8)
Стронций Sr		4607 (2,7)				6791 (3,7) 6878 (3,7) 7070 (3,7)
Барий Ba			5555 (2,2)			7195 (3,3) 7392 (3,3)
Цинк Zn		4680 (6,6) 4722 (6,6) 4810 (6,6)				6362 (7,7)
Кадмий Cd		4678 (6,3) 4800 (6,3)		5086 (6,3)		6438 (7,3)
Ртуть Hg	4047 (7,7) 4358 (7,7)		5461 (7,7)	5791 (8,8)		
Алюминий Al	3962 (3,1)					
Индий In	4102 (3,3)	4511 (3,0)				
Таллий Tl			5351 (3,3)			

Для сигнальных составов значение имеет только атомарное излучение элементов с яркими спектральными линиями: натрия – жёлтой, лития – красной и оранжевой, талия – зелёной, индия – синей.

В числе молекулярных носителей цветности практическое применение находят соединения бария, бора, стронция, кальция и меди.

В качестве цементаторов ночных сигнальных огней применяют вещества, дающие бесцветное пламя с положительным кислородным балансом горения и, как правило, с повышенным содержанием кислорода в структуре. Лучше всего для этого подходит шеллак, а, пожалуй, наименее удачной является канифоль, снижающая к тому же скорость сгорания составов.

К числу основных окислителей сигнальных смесей относятся хлораты, перхлораты и нитраты элементов, несущих окраску пламени. В случае применения нитратов для получения более ярких цветов вводят хлорсодержащие продукты: хлористый аммоний (нашатырь), однохлористую ртуть (каломель), гексахлорэтан  $C_2Cl_6$ , поливинилхлорид (ПВХ) и др., способствующие образованию летучих галогенидов металлов, поскольку интенсивность их свечения значительно выше, чем у образующихся окислов.

 Судите сами, медная проволока, внесённая в бесцветное газовое пламя, окрашивает его в зеленоватый цвет, но достаточно смочить её соляной кислотой, как интенсивность изумрудно-малахитового огня возрастёт в десятки раз.

К сожалению, введение доступных галогенидов металлов в составы цветного пламени в большинстве случаев ограничено их высокой гигроскопичностью, однако они широко применяются для «окраски» спиртовых огней, к примеру, в кинематографе.

Для усиления яркости окрашенного пламени в пиротехнические смеси часто добавляют горючее с высокой температурой сгорания, например, магний или алюминий, хотя цветовая насыщенность огня при этом снижается.

## 17.2. Красный свет – проезда нет

**В** минуту грозной опасности бедствующие запускают в небо именно красные огни. Как известно, длинноволновые лучи в воздухе рассеиваются меньше и цветность красного огня с расстоянием изменяется незначительно.

По праву, название «металла красных огней» заслужил стронций. Большинство составов красного пламени содержат именно его соли (табл. 28). Атомарное излучение стронция мало

интенсивно и приходится на коротковолновую синюю область. Молекулярное же излучение его оксида и галогенидов (кроме  $\text{SrF}_2$ ) характеризуется широкой размытой полосой в красной части спектра.

Практически пламя, получаемое при излучении оксида стронция, имеет розовую окраску из-за высокой температуры возгонки, поэтому для усиления цвета в подобные составы вводят галогенсодержащие продукты.

Насыщенный карминово-красный цвет дают сигнальные составы, содержащие в качестве окислителей нитрат и хлорат стронция. К несчастью, высокая гигроскопичность ограничивает применение первого из них (сост. 498-516) и исключает использование второго.

Весьма стабильно ведут себя композиции, содержащие карбонат (сост. 517-523) или оксалат стронция  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  (сост. 524-533). Как правило, неотъемлемым компонентом таких смесей являются хлорат и перхлорат калия.

 «Стронциевые» составы выгодно строить с отрицательным кислородным балансом, так как восстановительная среда способствует усилению цветовой насыщенности пламени. Учтите, что более глубокое «кислородное голодание» может придать огню нежелательный жёлтый оттенок.

Большинство сигнальных составов красного огня, приведенных в таблице 28, дают насыщение цветом в пределах 80-90%. Добавление в подобную композицию магния, алюминия и серы повышает силу света, но снижает насыщенность красного пламени.

Таблица 28. Сигнальные составы красного огня

% \ №	498	499	500	501	502	503	504	505	506
Калия хлорат	26	25	54	19	25	30	47	34	
Стронция нитрат	57	67	36	67	65	44	31	46	46
Сера						17			
Уголь древесный								9	
Сурьмы (III) сульфид						6			
Магниевые опилки							3	3	
Аммония пикрат									54
Идитол							19		
Шеллак		8	10						
Мастикс					10	3			
Декстрин								8	
Акароидная смола	17								
Асфальт				14					

Таблица 28. Продолжение

%	№	507	508	509	510	511	512	513	514	515
Калия хлорат	32	53		19	8		60	30	14	
Калия перхлорат						23				
Стронция нитрат	44	24	81	56	66	45	25	59	62	
Сера	19			17	22	20				
Уголь древесный	3				4					3
Сажа				3						
Сурьмы (III) сульфид						2				
Магниевые опилки		3								
Сурьма				5						
Идитол							15			
Шеллак		20	19					11		
Мастикс									14	
Декстрин	2									
Каломель										7
%	№	516	517	518	519	520	521	522	523	524
Калия хлорат		67	57	46	72	60	41	83	60	
Стронция нитрат	66									
Стронция карбонат		22	25	46	18	25	49	11		
Стронция оксалат										23
Сера	16							10		
Сажа					1					
Алюминиевая пудра	16									
Идитол						15				
Шеллак	2	11	18	8	9				8	
Лактоза										5
Асфальт								6		
Каломель										4
%	№	525	526	527	528	529	530	531	532	533
Калия хлорат	60	64	65	49		66	60			
Калия перхлорат					61				58	70
Стронция оксалат	25	19	22	32	16	20	25	20	12	
Сера				19	7				14	7
Алюминиевая пудра			10							
Идитол	15					16	14			
Шеллак		7	3							
Декстрин								15	2	
Лактоза		10								
Стеарин										11
Гексахлорэтан								6		

В некоторые составы для лучшего проявления цвета добавляют сурьмяный блеск  $Sb_2S_3$  (сост. 503) и сурьму (сост. 510).

Максимальную насыщенность карминово-красного пламени дают стронциевые смеси с гексахлорэтаном (сост. 532). Составы 509 и 521 чаще остальных применяются в пиротехнике кино.



Атомарное излучение **лития**, несмотря на исключительно интенсивную малиновую окраску, в пиротехнике применяется реже, ввиду относительной дороговизны его очищенных солей (сопутствующий натрий маскирует окраску). Большинство из его производных очень гигроскопичны.

Наиболее доступен и, к счастью, плохо растворим в воде карбонат лития, хотя предлагаемые на его основе составы скорее розовые с малиновым оттенком (сост. 534-536, табл. 29).

**Таблица 29. Сигнальные составы розового огня**

%	№	534	535	536	537	538	539
Калия хлорат			57	55	60	60	
Калия перхлорат	57						44
Лития карбонат	19	23	35				
Кальция оксалат							34
Мел					25		
Мрамор						20	
Сера	24	20				20	22
Идитол				10	15		

«Кальциевое» излучение имеет смешанное возбуждение: оранжевое с «оттенением» в красную часть спектра и две малоинтенсивные сине-ультрафиолетовые полосы, поэтому его пиротехнические составы придают огню красно-оранжевую окраску со «строительным» кирпичным оттенком.

Применение солей кальция в виде мела (сост. 537), а тем более толчёного мрамора (сост. 538), позволяет получить розовую окраску пламени невысокой насыщенности. Традиционное предпочтение мраморного порошка мелу в «построении» розово-красных огней, по-видимому, связано с присутствием в их составе определённых примесей.

Густоту пламени вплоть до кирпично-красной можно усилить, включая в пиротехнические смеси оксалат кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  (сост. 539), но такие композиции весьма быстро теряют горючесть и долго не хранятся.

Из «экзотических красителей» следует назвать малодоступные для подобных увлечений **радий, европий и гадолиний**, окрашающие пламя в интенсивный карминово-красный цвет и **самарий**, дающий «чистую» розовую окраску. Как знать, может за этими элементами большое будущее в пиротехнике, ведь ещё полтора столетия назад никто и предположить не мог, что драгоценный алюминий кто-то решится сжигать в огне.

### *17.3. Пылают листья жёлтыми кострами*

**С**толь яркое свечение этого элемента позволило зажечь на небосводе первую искусственную звезду. Для точной привязки одной из первых советских космических ракет к карте звёздного неба по команде с центра управления полётом были выпущены пары **натрия**.

Именно присутствие даже ничтожных следов солей натрия чаще всего маскирует окраску пламени в жёлтый цвет. На сегодня его соединения являются основными носителями всевозможных оттенков жёлтого цвета в пиротехнических составах.

Парадокс в том, что в атомарном состоянии этот металл может нести самую неожиданную окраску. Так, пары натрия в водороде

окрашены в фиолетовый цвет. При его растворении в эфире образуется пурпурный, а в жидком аммиаке – синий коллоидный раствор.

Знаменитый

свет некогда весьма распространённой «натриевой лампы», придаёт мёртвую, зловещую окраску предметам, хотя и представляет наиболее экономичный источник освещения, в котором КПД электрического тока превышает 50%. Такая лампа наполнена неоном и содержит металлический натрий, испаряющийся при замыкании цепи. При этом лампа меняет красный цвет на ярко-жёлтый.



Обычно, интенсивность излучения этого элемента зависит лишь от его содержания в пламени, а не от природы используемого вещества, и даже поддаётся математическому описанию. Так, яркость свечения натриевого огня пропорциональна корню квадратному от его концентрации в зоне горения.

К сожалению, основные окислители, содержащие натрий – его нитрат, нитрит, хлорат, перхлорат и даже сульфат гигроскопичны. В связи с этим большинство сигнальных составов жёлтого огня включает его среднюю соль со щавелевой кислотой  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (оксалат) либо криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Применяемый иногда карбонат натрия в виде кальцинированной соды, также как и натриевую селитру, необходимо предварительно прокаливать при  $120^\circ\text{C}$ .



Осторожно. Как показывают исследования, присутствие хлорсодержащих продуктов и особенно сероводорода в пламени снижает интенсивность жёлтого цвета, а введение в состав в большом количестве фтористых веществ даже приводит к частичному вырождению (инфлексии) жёлтого Д-дуплета в спектре его поглощения.

Из этих соображений присутствие серы, хлората калия, а тем более фторидов в составах жёлтого огня является не самым удачным, хотя именно эти продукты традиционно широко применяются в технологии жёлтого пламени.

**Таблица 30. Сигнальные составы жёлтого огня**

%	№	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550
Калия нитрат		25	63					60				
Калия хлорат				46	42	31	46			55	47	38
Натрия нитрат	33	10	16	32	45	28	25	37				
Бария нитрат				15					30			
Натрия карбонат										28	41	52
Сера	25	23									12	10
Уголь древесный	17	4			9							
Алюминиевая пудра				5								
Магниевые опилки					7	8	8		30			
Идитол									3			
Шеллак				18	19		18	15		17		
Канифоль						7						

%	№	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561
Калия нитрат						28	40					
Калия хлорат	49	44	60					54	60	54	60	60
Бария нитрат					72							
Стронция сульфат										18		
Натрия карбонат	25											
Натрия оксалат		34	25	12	28	30	29	25			7	25
Криолит											24	
Сера	26			6				17		21		
Магниевые опилки					41	30						
Идитол									15		15	
Шеллак				15	10	3		-			13	
Акароидная смола												3
Канифоль			22									

По-видимому, их использование связано с повышением температурной чувствительности подобных составов, а также с усилени-

ем летучести разлагаемых осколков, что в свою очередь углубляет интенсивность окраски. Кроме того, добавление криолита повышает долю люминесцентной составляющей свечения, но сильно увлекаться им тоже не желательно.

Атомарная природа свечения натриевого огня в отличие от молекулярного излучения позволяет значительно повышать температуру горения подобных составов без заметного снижения интенсивности жёлтого цвета (сост. 543–545, 547, 555, 556). Сила света такого пламени с магниевой добавкой в несколько раз превосходит обычные пиротехнические смеси (табл. 30).

В некоторые сигнальные составы жёлтого огня для усиления цветности добавляют вещества, излучающие в близких спектральных зонах, например, нитрат бария  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  в жёлто-зелёной (сост. 542, 547, 554) или сульфат стронция  $\text{SrSO}_4$  в красной (сост. 559).

Следует иметь в виду, что жёлтое окрашивание пламени вызывают фториды стронция и кальция, фосфор, а также редкий лантаноид тербий.

Напротив, даже небольшая примесь солей натрия в составе пиротехнических композиций других цветов может испортить фейерверк.

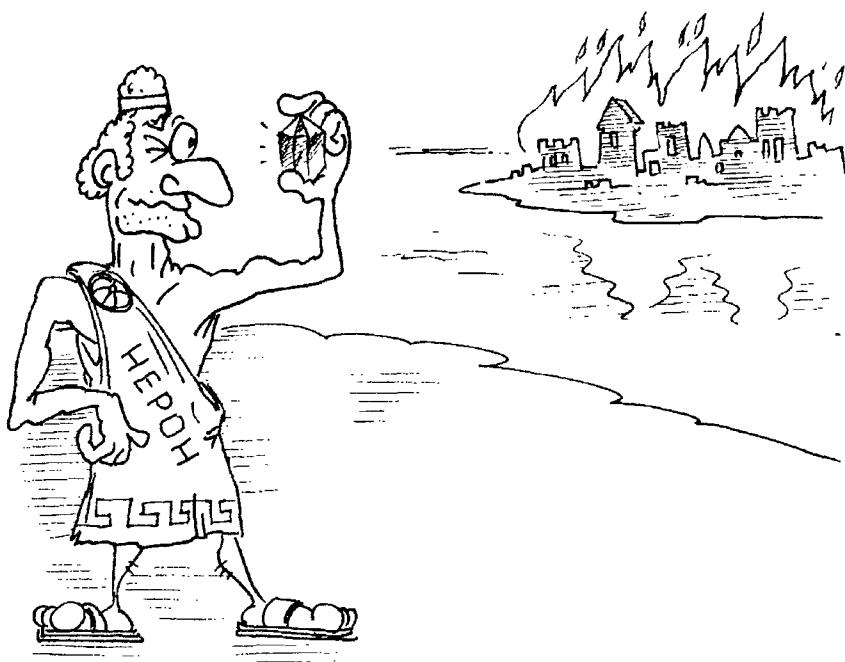
#### 17.4. Города зелёные в голубой дали

**И**стория гласит, что когда по приказу римского императора Нерона подожгли Рим, уставший наблюдать жизнь в «розовом свете» император восторгался пожарищем через большой зелёный изумруд. Если у Вас нет такого изумруда, не расстраивайтесь. Вы имеете редкую возможность приготовить непосредственно зелёный огонь, да ещё такой, что Нерон умер бы от зависти (табл. 31).

Изобретение совершенного зелёного огня без грязно-жёлтого оттенка было большой и тщательно изысканной задачей многих поколений древних пиротехников.

|| В своё время сам Наполеон (большой поклонник фейерверков) учредил приз за разработку составов такого огня.

В 1827 г. профессор Гермштед первым предложил составы «чистого» зелёного пламени на основе очищенного **нитрата бария**.



Ещё более удачными оказались смеси, содержащие хлорат бария  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ .

Наиболее совершенный изумрудный цвет даёт прославленный состав на основе хлората бария, включающий серу (2:1, сост. 575), но сегодня эта адская смесь почти не употребляется из-за склонности к самовозгоранию.

**Таблица 31. Сигнальные составы зелёного огня**

%	№	562	563	564	565	566	567	568	569	570
Калия хлорат	73									
Бария нитрат							62			
Бария хлорат		87	90	80	85	25	80	85	85	
Борная кислота	10									
Сера	17			6	5					
Алюминиевая пудра		3								
Шеллак			10		10			15	6	
Лактоза				14			9		9	
Акароидная смола						13				
Асфальт		10								
Метальдегид							11			

Таблица 31. Продолжение

% \ №	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580
Калия хлорат			25							
Бария нитрат			25	25		32	47		33	
Бария хлорат	81	89	25	63	66	48	36	88	56	76
Сера					34					24
Уголь древесный							8			
Магниевые опилки						3	3			
Идитол		11		12				12		
Шеллак						17			11	
Декстрин			4							
Канифоль							6			
Акароидная смола	19		21							
% \ №	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590
Калия хлорат							27	12		
Бария нитрат					40		53	73	45	66
Бария хлорат	87	64	85	86	40	69				
Бария хлорид									30	
Сера	13				20					
Уголь древесный										3
Магниевые опилки						5			15	
Аммония пикрат										29
Шеллак						3	20		10	
Лактоза		36				23				
Канифоль			15							
Акароидная смола								15		
Парафин										2
Олифа				14						
% \ №	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600
Калия хлорат			20		27	77	24	44		
Бария нитрат	84	89	60	81	53					
Бария карбонат						8	64			
Талия хлорат										73
Талния перхлорат									50	
Сера			20	11		15				
Уголь древесный				3						
Медные опилки								45		
Аммония хлорид					7					
Идитол		11								
Шеллак					13		12			
Декстрин		16								
Лактоза								11		
Акароидная смола									17	9
Каломель				5					33	18

Основными молекулярными носителями зелёного цвета пламени являются соединения бора и бария.

Бор для пиротехнического огня используется реже, поскольку в силу спектральной природы не позволяет достичь глубины зелёной окраски (сост. 574). Борная кислота  $H_3BO_3$  и аморфный бор окрашивают пламя в интенсивный зелено-жёлтый цвет.

Основное практическое применение в приготовлении сигнальных составов зелёного пламени нашли соединения бария. Наиболее выгоден для таких композиций его хлорат, одновременно выступающий окислителем (сост. 563-586). Образующийся при горении хлорид бария  $BaCl_2$  при температуре 1520°C диссоциирует с образованием летучегоmonoхлорида  $BaCl$ , излучающего в зелёной области спектра.

Применение хлората бария ограничивается высокой механической чувствительностью его составов, особенно содержащих серу. Для флегматизации подобных смесей используют парафин и канифоль (сост. 577, 583), при этом скорость горения составов снижается до 0,5-0,8 мм/с.

Для придания зелёному цвету тусклых оттенков в качестве горючего употребляют молочный сахар (лактозу) в дозах в 3-4 раза превышающих расчётные (сост. 582). Напротив, сила свечения магниевых композиций максимальна (сост. 576, 577, 586, 589), правда, насыщенность зелёного цвета сильно снижается.

В качестве удачного окислителя часто применяется нитрат бария (сост. 587-595), активизированный хлоратом или перхлоратом калия.

Составы зелёного огня на основе карбоната бария характеризуются более слабой цветовой насыщенностью (сост. 576, 597).

При относительно низких температурах **медь** и её оксид тоже окрашивают пламя в зелёный цвет, который резко усиливается, приобретая синий оттенок в присутствии хлоридов (сост. 598).

 || Эта экспресс-реакция применяется в качественном анализе (проба Бельштейна).

Однако чаще соли меди используются в составах фиолетового и голубого огня.

Ещё Крукс предложил **талий** в виде хлората и перхлората для сигнальных составов, дающих за счёт атомарного излучения вели-

колепный изумрудный цвет (сост. 599, 600). К сожалению, основная часть солей этого чудесного элемента была задействована в качестве ядов для дворцовых переворотов.

**Вольфрам** и **рений** тоже окрашивают пламя в бледно-зелёный цвет, но пока производные этих элементов в сигнальных составах практически не применяются.

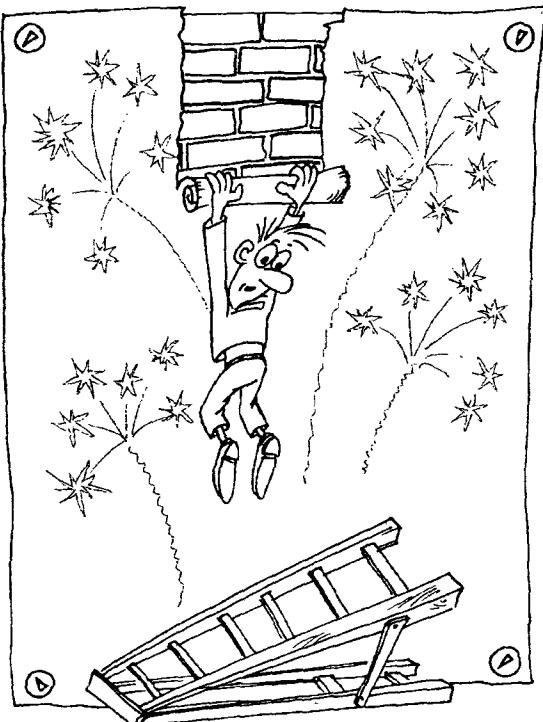
### 17.5. Спит земля в сиянье голубом

**К**ак известно, атмосфера Земли легко рассеивает коротковолновые лучи. Сигналами синего огня нельзя пользоваться на большом расстоянии, так как цвет такого сигнала немудрено спутать с жёлтым. Кроме того, хорошие составы синего огня с идеальной спектральной характеристикой в арсенале пиротехников большая редкость.

Практически получение синего огня осуществляется исключительно на основе молекулярного излучения солей **меди** (табл. 32).

Свечение «медного» пламени имеет три системы полос: красную, зелёную и синюю. Поэтому в зависимости от температурных и окислительных условий, а также присутствия галогенов оно может существенно изменяться.

При относительно «низких» температурах пламени преобла-



дает молекулярное излучение CuO с красивым фиолетовым оттенком.

Основным носителем синего излучения является монохлорид меди CuCl, имеющий в спектре одну зелёную и четыре сине-фиолетовых полосы. По этой причине синей и голубой окраске пламени составов способствуют процессы выделения хлора. Так, горение хлората калия с серой и медью (сост. 613) приводит к образованию монохлорида CuCl и пламя окрашивается в синий цвет, а замена серы на лактозу (сост. 598) способствует образованию оксида меди CuO в восстановительной среде угарного газа и пламя получается зелёным. Сместить окраску пламени в синий цвет можно, введя в реакцию каломель Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> или хлорид аммония.

*Таблица 32. Сигнальные составы синего огня*

%	№	601	602	603	604	605	606	607	608	609
Калия хлорат	61	52	56	45	53	70	58	56		
Калия перхлорат										65
Меди (II) сульфид									44	20
Горная синь	19	27	22	43						
Малахит						26	9	20		
Сера	20	21	22	12	21	12	22			15
Алюмо-калиевые квасцы							9			
%	№	610	611	612	613	614	615	616	617	618
Калия хлорат	65	54		66	67	35	71	64	51	
Калия перхлорат			73							
Бария нитрат							33			33
Меди (II) сульфид	22									
Меди (II) роданид								24		
Меди (II) ацетат основн.									21	
Меди (II) оксалат						23				
Меди (II) хлороксид		16	18							
Меди (II) оксид							27			
Сера	13	18		17						
Медные опилки				17						
Аммония хлорид									8	
Свинца хлорид		12								
Идитол						10		5		
Декстрин									6	
Канифоль							5		9	
Стеарин			6							8
Асфальт			3							

Надо отметить, что в ряду галогенидов меди наиболее чистое синее свечение вызывает одновалентный йодид CuJ и бромид CuBr. Использование в качестве окислителей «медных» составов бромата KBrO<sub>3</sub> и йодата калия KJO<sub>3</sub> позволяет получить наиболее насыщенное синее излучение.

Известно, что свечение моногалогенидов меди проявляется в узких температурных интервалах: синее в пределах 400–840°C, зе-лённое – 900–1000°C.

 Синее «медное» пламя очень чувствительно к примесям. Достаточно присутствия 1/500 части солей натрия, чтобы «вымазать» его в грязно-жёлтый цвет.

К сожалению, большинство перспективных для пиротехники солей меди (включая галогениды, нитрат, хлорат и перхлорат) гиг-роскопичны и с этой целью практически не употребляются.

В качестве пламенных добавок используют некоторые соли двухвалентной меди: дигидроксодикарбонат  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (медная лазурь, горная синь, сост. 601–604), дигидроксокарбонат  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (малахит, горная зелень, сост. 605–607), сульфид CuS (ковеллин, сост. 608–610) и хлороксид  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$  (сост. 611, 612). Из солей одновалентной меди применяют сульфид Cu<sub>2</sub>S (халькозин, медный блеск) и тиоцианат (роданид) CuSCN (сост. 616).

Как правило, насыщенность синим цветом «медного» пламени подобных сигнальных составов не превышает 30%, поэтому их кор-ректнее называть «голубыми».

Вместе с тем, в устройстве фейерверков для получения действи-тельно синих огней иногда используют **комплексные аммиакаты меди**, например,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{ClO}_3$  или  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ . Но эти веще-ства склонны к гидратообразованию, составы на их основе долго не хранятся и в технологии сигнальных огней, требующих высокой надёжности, обычно не применяются.

Соли **индия** также окрашивают пламя в синий цвет, но это именно тот случай, когда «можно топить и ассигнациями», потому что чистые соединения этого элемента весьма дороги.

Производные цинка, кадмия, висмута, алюминия и свинца придают бесцветному пламени голубоватую окраску, часто с зеленоватым оттенком.

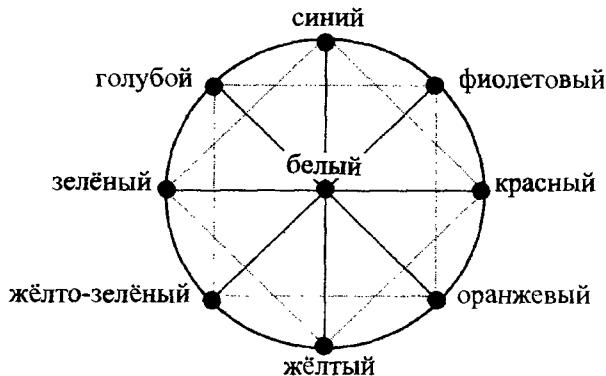
Некоторые металлоиды (**серу, селен, теллур, мышьяк, сурьму**) имеют в спектре синие полосы поглощения, но в практической пиротехнике больше используются в композициях «чистого» белого пламени.

## 17.6. Синтетическая палитра

**З**наете, чем физики отличается от сотрудников ГАИ? Они считают основными красный, жёлтый и синий цвет, а не зелёный, как предусматривают правила вождения автомобиля. Именно благодаря смешению этих цветов можно получить любые оттенки спектра.

С детства мы знаем, что наложением жёлтой и синей краски можно «синтезировать» всё тот же зелёный цвет, «смешиванием» жёлтого и красного цветов можно получить оранжевый, а композиция красного и синего даёт фиолетовый цвет.

У физиков всё выглядит ещё более запутано. Наложение спектрально чистых цветов может давать совсем неожиданные результаты. Так, комбинация монохромного жёлтого и синего света приводит к получению не зелёного, как в случае смешения красок, а белого света. У «спектральщиков» такие цвета называются «дополнительными». Например, зелёный цвет является дополнительным к красному, а оранжевый – к голубому.



Эти таинственные комбинации цветов нам ещё пригодятся для грамотного размещения пиротехнических фигур при устройстве фейерверков. А пока, чтобы не запутаться в приготовлении «цветовых коктейлей», используйте магический круг.

### *17.7. Когда всем всё фиолетово*

**В**ооружившись глубокими научными рекомендациями, пожалуй, теперь Вы и сами смогли бы «синтезировать» фиолетовый огонь. Опытные пиротехники получают его, смешивая составы синего и красного пламени (сост. 622-624, табл. 33). Преобладание красного оттенка позволяет приготовить сиреневые и даже лиловые огни.

**Таблица 33. Сигнальные составы фиолетового огня**

%	№	619	620	621	622	623	624	625
Калия нитрат		39	37					
Калия хлорат		26	30	48	67	70		60
Калия перхлорат							57	
Калия карбонат								12
Стронция карбонат				4		6		
Стронция оксалат					7		5	
Меди (II) оксид	10	9	37					
Малахит					8	8		
Сера	25	24					22	16
Алюмо-калиевые квасцы							16	12
Идитол				11	12	11		
Гексахлорэтан					6	5		

Некоторые химические элементы и в том числе **соли калия** окрашивают пламя в фиолетовый цвет, причём, наиболее ярко он проявляется в восстановительной среде, то есть, в смесях с отрицательным кислородным балансом (сост. 619-625). Как правило, калийное пламя малоинтенсивное и самостоятельного значения не имеет. Его окраска легко маскируется другими веществами, особенно солями натрия.

Красивое фиолетовое пламя, даже с красноватым оттенком, достигается излучением оксида меди  $\text{CuO}$  при низких температурах горения составов (сост. 619-621).

**Рубидий, галлий и цезий** окрашивают пламя в фиолетовый цвет, но в виду низкой доступности в пиротехнике они не применяются.

### 17.8. Оранжевое небо, оранжевый верблюд

**П**акие сигнальные огни скорее исключение в арсенале основных цветов пламени, их применяют реже остальных. Оранжевый цвет огня получают сложением красного и жёлтого оттенков (табл. 34). Пиротехнические смеси этого типа в качестве носителя жёлтой окраски чаще остальных включают негигроскопичный оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в комбинациях с оксалатом  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  (сост. 626) или карбонатом стронция  $\text{SrCO}_3$  (сост. 627) либо мелом (сост. 628).

Основным окислителем подобных композиций является бертолетова соль, которая к тому же резко снижает температуру воспламенения этих пиротехнических составов.

В качестве горючей добавки в сигнальных звёздах оранжевого огня обычно используют идитол, который также выступает цементатором.

Таблица 34. Сигнальные составы оранжевого огня

%	№	626	627	628
Калия хлорат	52	59	54	
Кальция карбонат			8	
Стронция карбонат		12		
Стронция оксалат	13			
Натрия оксалат	17	20	25	
Идитол	18	9	13	

### 17.9. Сошёлся клином белый свет

**Б**елое пламя в спектральном отношении представляет собой довольно сложную картину. Прилежные школьники помнят, что его можно получить смешением красного, синего и зелёного световых потоков или ещё лучше – собрать воедино все цвета радуги. Теперь Вы знаете, что белый цвет можно создать наложением так называемых «дополнительных» оттенков, расположенных на противоположных сторонах магического цветового круга.

В формировании белого пламени огромную роль играет излучение раскалённых частиц окислов сгорающих металлов, в числе которых применяют **магний, алюминий** (сост. 629-632, табл. 35),

**цирконий, титан, торий и даже лантан.** Иногда используются их цериевые сплавы, например, состава  $\text{CeAl}_2$ .

**Таблица 35. Сигнальные составы белого огня**

%	№	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640
Калия нитрат	45				33			57	67		81		
Калия хлорат				58						90		77	40
Бария нитрат	35	66	18	41	73	57							20
Аммония пикрат							30						
Свинцовый сурник								4					
Железный сурник													20
Сурьмы (III) сульфид							13						
Олова (IV) сульфид								14	18				
Сера								25	15				20
Уголь древесный						3					19	23	
Магниевые опилки	10	30	7	6									
Сурьма					10	16							
Идитол	10												
Шеллак		4	17			11							
Парафин										10			
Канифоль						7							

Более доступные пиротехнические смеси, содержащие ферросилиций или кремний с перекисью бария нашли широкое применение как в качестве осветительных, так и сигнальных средств.

Иногда в составах белого огня в качестве «отбеливающих» окислителей используют **нитраты свинца и бария** или их оксиды, в результате термической диссоциации которых в пламени начинают излучать свет молекулы  $\text{PbO}$  и  $\text{BaO}$ .

Учитывая, что и атомарное излучение бария для белого пламени является оптимальным, пожалуй, наиболее эффективной сигнальной смесью следует признать высокотемпературный магниевый состав 630.

Старые рецепты составов белого огня в основном построены на применении **сурьмы** (сост. 632, 633), **мышьяка и олова** в свободном состоянии либо в виде сульфидов, например, **антимония**  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (сост. 634), **реальгара**  $\text{As}_2\text{S}_3$ , **герценбергита**  $\text{SnS}$  и **дисульфида олова**  $\text{SnS}_2$  (сост. 635, 636). Несмотря на красоту создаваемого пламени, эти низкотемпературные смеси не могут развивать большой

силы света и больше подходят для фейерверков, а не для сигнализации.

Главным преимуществом сигнальных составов белого огня перед другими является их химическая доступность. Даже если у Вас нет магния, циркония или лантана, задачу можно решить намного проще. Неплохие результаты даёт сжигание парафина (сост. 637) или древесного угля (сост. 638, 639) в среде сильных окислителей: нитрата или хлората калия. Средняя скорость горения таких композиций в прессованном виде 0,9-1 мм/с. Ещё более яркие сигнальные составы образуются при добавлении к таким смесям оксида железа (сост. 640).

## *17.10. Проявители полёта*

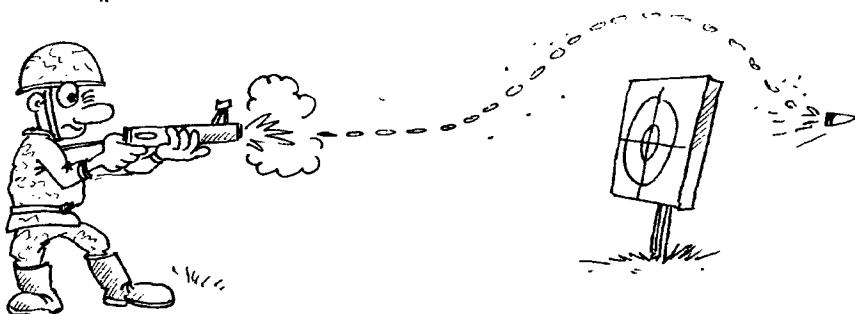
**П**ак уж бывает, что пуля легче летит вперёд, чем в нужном направлении, поэтому для того, чтобы сделать видимой траекторию её полёта (или снаряда) изобрели **трассирующие составы** (табл. 36).

Таблица 36. Составы белой и красной (\*) трассы

%	№	641	642	643	644	645	646	647	648	649
Бария нитрат			42	55	49	65	55	33	65	69
Бария пероксид			30					47	10	
Магниевые опилки	19	22	35	36	25	35	17	25	31	
Шеллак		6	10	15	10			3		
Канифоль							10			
Нафталин	21									
Гексахлорэтан	60									
%	№	650	651	652	653	654	655	656*	657*	
Бария нитрат	79	12	50							
Бария пероксид		67		75-95						
Бария хромат					80					
Стронция нитрат								60		
Стронция пероксид									70-90	
Кальция резинат									5-20	
Цинка стеарат				1-10						
Железный сурик						80				
Магниевые опилки	19	20	35	5-25	20	20	30	30	1-10	
Идитол		1	15							
Шеллак	2									
Олифа								10		

В своё время с этой целью использовались дымообразующие трассеры с белым фосфором либо пламенно-дымовые смеси магния с гексахлорэтаном в присутствии нафталина (сост. 641). В настоящий момент применяются исключительно огневые составы, по рецептуре близкие к осветительным и некоторым сигнальным композициям.

 Научно установлено, что чувствительность нашего глаза к красным лучам почти в два раза выше, чем к зелёным и в три раза, чем к белым.



Учитывая малый объём загружаемого трассирующего состава, используются медленногорящие смеси, образующие очень яркое пламя. В качестве горючего в основном применяется магний (реже алюминий). Из окислителей употребляют нитрат бария (сост. 642-652), натрия и калия. В числе таких смесей германские составы для бронебойно-трассирующих пуль (сост. 642) и снарядов (знаменитый «рейнметалл», сост. 649), а также русские **составы Циалова** для трёхлинейных пуль (сост. 648). Сила света наиболее ярких трассирующих композиций подобного состава превышает 3800 св. (сост. 644).

Для облегчения их воспламенения дополнительно вводят перекись бария  $\text{BaO}_2$  (сост. 642, 647, 651, 653) либо его хромат  $\text{BaCrO}_4$  (сост. 654).

Французские разработчики для трассы белого огня одно время даже использовали **магниевый терmit** (сост. 655).

В трассирующих составах красного огня используют нитрат стронция (сост. 656) и его перекись  $\text{SrO}_2$ , как, к примеру, в американских трассирующих пулях (сост. 657).

В качестве связующего компонента при запрессовке подобных пиротехнических смесей используют шеллак, фенолформальдегидную смолу, резинат кальция или стеарат цинка, который к тому же снижает их гигроскопичность.

Для большинства, приведенных в таблице 3б трассирующих составов, удельная световая энергия лежит в традиционных пределах 4400-6500 св. × с/г. Обычно, в полёте скорость горения трассирующих составов увеличивается в несколько раз, к тому же приходится учитывать сильное охлаждение пламени, поэтому главную оценку их качества дают полигонные испытания.

## Глава 18. А я еду за туманом

### *18.1. Сквозь туман кремнистый путь блестит*

**В**ообще-то говоря, туман – явление неприглядное. Мало того, что он отдаёт сыростью, так ещё и мешает движению транспорта. Но иногда и он полезен...

Под покровом густой дымовой завесы армада танков союзников прорвала немецкую оборону и перешла в решительное наступление. Так, массовое применение **маскирующего дыма** решило исход первой мировой войны на Западном фронте. Для создания такого искусственного тумана был использован белый фосфор, образующий при сжигании взвесь фосфорного ангидрида и метафосфорной кислоты, превосходя по густоте и «кроющей силе» большинство традиционных дымообразователей.

**Дым** представляет собой тончайшую аэрозольную взвесь твёрдого вещества в воздухе. Если же дисперсная фаза – жидкость, то такая система называется «**туманиом**». Устойчивость подобных аэрозольных систем сильно зависит от степени дисперсности взвешенных частиц.

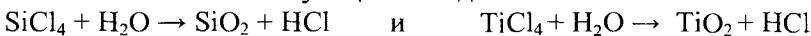
Такие аэрозоли можно «приготовить» как путём диспергирования (измельчения) веществ (например, при контакте воды с вибрирующим пьезоэлементом в системах туманообразователей для до-

машних водоёмов), так и их конденсацией. Второй метод позволяет получить более тонкую взвесь, причём, применяется как термическая возгонка дымообразующих веществ, так и их образование в ходе химической реакции.

Природный туман образуется при переохлаждении воздуха и конденсации в нём мельчайших капелек воды. Артисты эстрады добиваются подобного эффекта, устанавливая на сцене сосуды с «жидким» азотом.

Густой белый аэрозольный туман предельно просто получить, приоткрыв флакон с **тетрахлоридом олова**  $\text{SnCl}_4$ , представляющим собой тяжёлую ( $d = 2,23$ ) бесцветную жидкость, реагирующую с парами воды в воздухе. Если же хоть капля этого продукта упадёт на землю, возникнет плотная белая тучка. В военных целях такая завеса применяется редко, прежде всего, из-за высокой себестоимости. Тот же эффект наблюдается при сгорании в среде хлора пластинок станиоля (тонких оловянных листов, в которые иногда заворачивают шоколадные конфеты).

Летучие жидкости – **тетрахлорид кремния**  $\text{SiCl}_4$  и **титана**  $\text{TiCl}_4$  также используются в качестве современных дымообразователей. Легко гидролизуясь на воздухе, они образуют густой белый дым из частиц соответствующих оксидов:



С помощью специального дыма можно устроить картину

зимнего сада



даже в летнюю

жару. Букет из

веточек хвойных деревьев и плотных цветов мы украсим химическим инеем.

Для этого накроем их стеклянным колпаком, например, трёхлитровой банкой с выпавшим дном, и поместим на противень,

в качестве которого



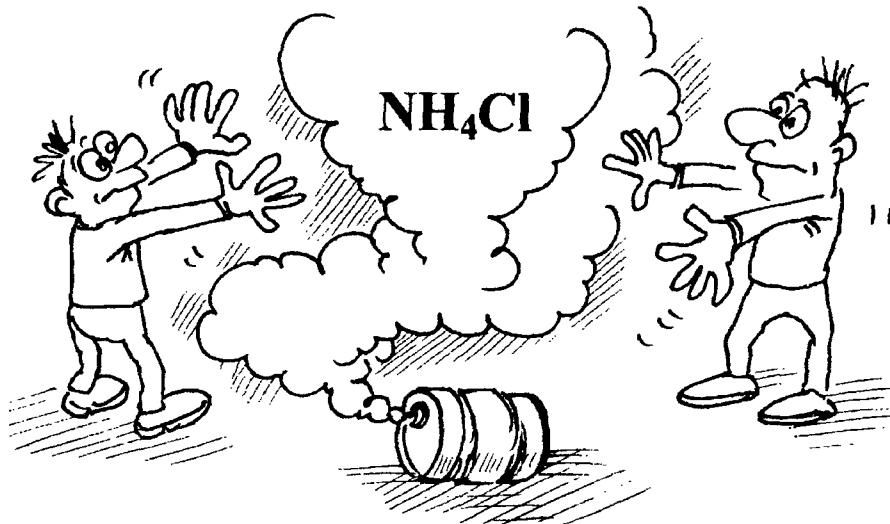
вполне подойдёт тонкий металлический лист. В центре пластинки насыпаем горстку бензойной кислоты, а под конструкцией зажжём спиртовую горелку. Выше 250°C кислота начнёт испаряться, покрывая растения мелкими белёсыми кристалликами, напоминая о зиме.

В числе наиболее применяемых на сегодняшний день дымообразователей остается хлористый аммоний (нашатырь), сублимация которого начинается уже при 200°C. Из органических дымообразующих веществ используются парафин, машинное масло и конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, антрацен и фенантрен (табл. 37).

**Таблица 37. Дымовые маскировочные (белые и серые) составы**

%	№	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669
Калия нитрат				10	54	45	58						
Калия хлорат	20	67	20					45	41	43	43	51	
Магния карбонат													2
Цинковые опилки													28
Цинка оксид													22
Аммония хлорид	50	23	40						33	43	41		
Сера				8	7	10							
Уголь древесный	10	7	10	10	8	10							8
Нафталин	20	3	20	28	40	22	25						41
Антрацен							30						
Канифоль									26	14	14		
Гексахлорэтан													50
%	№	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681
Калия нитрат													40
Калия хлорат									29	14	47	44	
Натрия хлорат			10	16	14	9	9						
Сода пищевая													1
Магния карбонат							8						
Цинковые опилки	67	25	35	32	34	35	35	38	34				40
Цинка оксид		20				6							
Бура													8
Аммония хлорид			10	9	9		7		9				
Сера													15
Уголь древесный								3		5			9
Кизельгур		5	4	2	3	10			3				
Канифоль													29
Тетрахлорметан		50	41	41	40	40	41		40				
Гексахлорэтан	33							30		48			

В качестве горючего в составах маскирующих дымов чаще всего применяют древесный уголь и, реже, серу. Частично функцию горючего выполняют органические дымообразователи, причём, продукты сгорания нафталина и антрацена могут окрашивать дым в серый и даже чёрный цвет. Основными окислителями подобных систем выступают хлораты калия и натрия, а также нитрат калия.



Классическим примером дымовых составов, основанных на возгонке, является **смесь Ершова** (сост. 658) и быстрогорящая **Горбова** (сост. 659).

При горении тетрахлорметана (четырёххлористого углерода) или гексахлорэтана с цинком (сост. 669-671) образуется серый дым, состоящий из конденсированных паров хлористого цинка с примесью углерода (**смесь Бергера**, сост. 671). В присутствии хлоратов, способствующих окислению углерода, в ходе подобного разложения образуется белый дым (сост. 672-680).

В числе удачных галогеноводородов для реакции Бергера также используются октохлорпропан, пентахлорбензол и гексахлорбензол. Применение жидкого тетрахлорметана ограничено токсичностью его паров и необходимостью дополнительного введения в дымовой состав специальных поглотителей (окись цинка, карбонат магния, кизельгур и др.).

Маскирующие составы белого дыма, которые в качестве восстановителя вместо металлического цинка включают более дешёвый древесный уголь, первыми предложили американские разработчики (сост. 679).

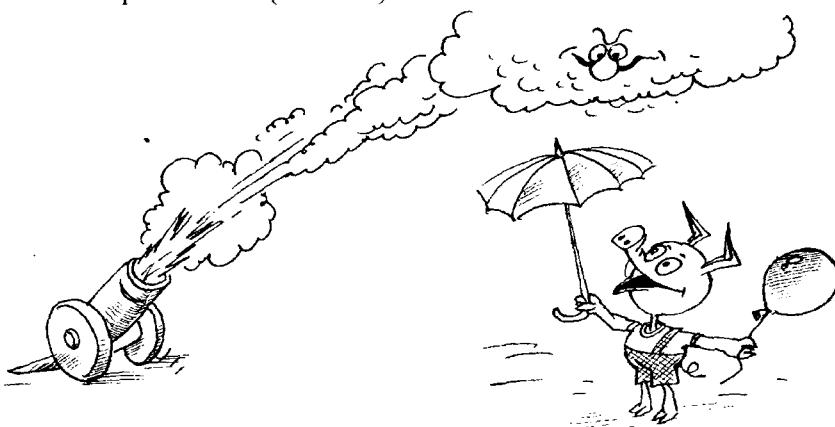


В кинематографе помимо описанных выше, часто используют сравнительно безвредные смеси хлората калия с хлоридом аммония на канифольной основе (сост. 665-667). К сожалению, длительное хранение таких составов да ещё во влажной среде опасно из-за возможного образования очень взрывчатого хлората аммония  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$ .

Во избежание воспламенения дымовые составы должны сгорать без доступа кислорода, для этого их помещают в мешковину либо металлический или картонный корпус с отверстиями.

## 18.2. Сиреневый туман над нами проплывает

**Р**аздался глухой выстрел, и на ясном солнечном небе неожиданно появилась странная тучка, а уже через несколько секунд из неё в разные стороны потянулись цветные щупальца. Этого чудного зверя стало видно на многие километры... Именно так, с помощью цветного дыма можно передавать сигналы в дневное время на большое расстояние (табл. 38).



Добиться чёрной окраски дыма можно, увеличив в составах содержание нафтилина либо антрацена, а также повысив температуру их разложения. Для этого в смеси Бергера вместо цинка вводят металлический магний (сост. 682, 683) или алюминий (сост. 684).

Таблица 38. Составы цветного дыма

Таблица 38. Продолжение

№ %	701	702	703	704	705	706	707	708	709
	Оранжевые						Жёлтые		
Калия хлорат		20	11	25	40	40	30	35	30
Аммония бихромат	35								
Аурипигмент									40
Свинца диоксид	50								
Опилки древесные		50							
Магниевые опилки	15								
Лактоза			14	30	20		20	25	20
Сахароза						20			
Родамин Б							20		
Хризоидин			75	45	14		10		10
Аминоазобензол								40	
Аурамин		30			26		40		
Жироранж						20			
№ %	710	711	712	713	714	715	716	717	718
	Жёлтые								
Калия нитрат	30			34	40				
Калия хлорат		33	34			31	25	30	21
Натрия бикарбонат									29
Мышьяковистый ангидр.				31					
Аурипигмент	55				27				
Сера	15			29					9
Лактоза		24	25				25		
Сахароза						13		20	
Хризоидин		9				56			
Аурамин		34	41		33				38
Судан I								50	3
<i>n</i> -Нитроанилин									
Стеклянный порошок					6				
№ %	719	720	721	722	723	724	725	726	
	Коричневые						Зелёные		
Калия нитрат		40							20
Калия хлорат			33	34	35	35	34		
Меди (II) оксид	50								
Свинца диоксид	35								
Сурьмы (III) сульфид								20	
Сера								20	
Уголь древесный		10							
Пороховая мякоть								20	
Магниевые опилки	15								
Парафин		5							
Лактоза			26	25	25	25	25		
Супраминовый коричн.		45							
Индиго			26	14	28	28	14		
Аурамин				15		12		27	
Аурипигмент					27		12		20

Таблица 38. Продолжение

№ %	727	728	729	730	731	732	733
	Синие						
Калия хлорат	30	25	25	40	35	35	35
Аммония бихромат				7			
Лактоза		15	15		25	25	5
Сахароза				13			
Декстрин	20						
Индиго		60	40			40	
Метиленовый синий			20	40	40		60
Метилфиолет	50						

Также используются высокотемпературные составы с повышенным содержанием хлората калия и без хлористого аммония, в которых происходит неполное сгорание конденсированных углеводородов (сост. 685-687). А в некоторые смеси даже вводят пироксилиновый (сост. 684) или дымный порох (сост. 688).

Для цветной окраски дыма используют возгоняемые красители: ализарин, паратонер и родамин Б (красный); судан IV (малиново-красный); хризоидин, аурамин и реальгар (жёлтый); судан I – жироранж (оранжевый); супрамин (коричневый); тионин голубой (голубой); метиленовый голубой, индиго (синий); кристаллический фиолетовый, метилфиолет (сине-фиолетовый).

С целью получения дыма устойчивого зелёного цвета часто используют комбинацию синих и жёлтых пигментов, а также смеси аурамина с малахитовым или бриллиантовым зелёным.

|| Во избежание разрушения красителей снижают температуру реакции смеси, вводя в качестве горючего углеводы: лактозу, сахарозу, крахмал и даже древесные опилки.

Как правило, цветные дымовые составы включают тщательно измельчённые и перемешанные компоненты: окислитель ( $30\pm10\%$ ), горючее ( $20\pm5\%$ ) и пигмент ( $50\pm10\%$ ). Можете попробовать.

## Глава 19. Даёшь безопасные шведские спички в каждую шведскую семью!

Представляете, не так давно – два столетия назад, когда спички ещё не изобрели, а о существовании газовых зажигалок не

догадывались, каждому курильщику приходилось носить в кармане не только папиросы с надписью «Минздрав предупреждает», но и громоздкое огниво с фитилём. Причём, процедура получения с его помощью огня напоминала целый ритуал, поэтому число курильщиков было значительно меньше, чем сегодня.



Знаменитый английский химик Роберт Бойль (1627-1691) не мог с этим смириться и в 1681 г. погрузил лучину в раствор серы с **белым фосфором**, новый способ получения которого он изобрёл на кануне (1680). Так появились первые спички, но радоваться было рано – они загорались при высыхании.

Его земляк – аптекарь по имени Джон Уокер пошёл дальше и предложил более практичные спички, которые воспламенялись лёгким трением между складками бумаги с толчёным стеклом.

Как известно, спичечная мануфактура ведёт свою родословную с 1833 г., когда немецкий химик Камерер продал венским фабрикантам Ремеру и Прешелю секрет фосфорной массы, легковоспламеняющейся при трении о шероховатую поверхность. Ковбои в кино обычно с этой целью используют подмётку или посадочную область своих джинсов.

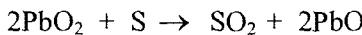
Спичечные головки формировали из серы, покрытой смесью белого фосфора с двуокисью марганца и сурика. Для изготовления



более дорогих спичек употребляли диоксид («перекись») свинца  $\text{PbO}_2$ , некоторые красители (берлинскую лазурь, крон, ультрамарин и др.) и даже цветные лаки (табл. 39).

Содержание белого фосфора в таких спичках составляло всего 6-18% и, в зависимости от входящих ингредиентов, чаще всего они имели коричневый (сост. 734), красно-коричневый (сост. 735), ярко-красный (сост. 736) и даже синий цвет (сост. 737).

**STOP** Сегодня подобные спички большая редкость, но увидеть, как они загораются, Вы сможете, если приготовите 0,5 г (не большие!) смеси диоксида свинца с серой (10:1) и попытаетесь этот состав растереть в ступке (осторожно!). Смесь сразу воспламенится с характерным треском и разбрасыванием искр:



**STOP** Ещё большую механическую чувствительность проявляет пиротехническая композиция диоксида свинца с красным фосфором (20:1), для воспламенения которой порой достаточно простого перемешивания ингредиентов. Для более эффектного горения спичек, обычно содержание фосфора увеличивают до соотношения 7:1 или 8:1. В подобных спичках старого образца использовалась белая разновидность фосфора:



Специально для чувствительных дам в некоторых составах спичек сера, с её «дурным» запахом, заменялась воском, стеарином или парафином.



Такие спички хорошо переносят сырость, и Вы тоже можете использовать подобный приём, отправляясь в поход или на рыбалку. Достаточно каждую спичку окунуть в расплавленный парафин (~50°C) и дать ей остить в течение нескольких секунд.

**Таблица 39. Воспламенительные составы**

%	№	734	735	736	737	738	739	740	741	742
Калия хлорат						27	54	59	52	54
Калия бихромат							5		6	5
Цинка оксид									16	
Марганца диоксид							6			6
Свинца диоксид	52				57					
Свинца персульфат						48				
Железный сурик		55	56				6	2		6
Сера							3	8	6	3
Уголь древесный								1		
Фосфор белый	7	8	7	7						
Мел				2						1
Гуммиарабик							10			10
Канифоль							1			
Декстрин	41	37	33	34						
Камедь трагакантовая						5	3	2	2	3
Ультрамарин					2					
Крапплак				2						
Стекло						20	12	20	10	12
Клей								8	8	

%	№	743	744	745	746	747	748	749	750	751
Калия хлорат				50	53	49	57	53	47	89
Калия бихромат					2	1	2	6	2	
Цинка оксид					5		2		4	
Марганца диоксид	4				1			6		
Железный сурик					6	15	3	12	15	
Сера					4	4	7	2	4	
Сурьмы (III) сульфид	40	4	25							
Уголь древесный										4
Фосфор красный	24	54								
Мел			4							
Гуммиарабик										7
Идитол				25						
Декстрин	32	14								
Камедь трагакантовая			2							
Крапплак					1		6			
Стекло		22			18	16	10	5	17	
Клей					10	15	13	16	11	

**Таблица 39. Продолжение**

%	№	752	753	754	755	756	757	758	759	760
Калия хлорат		60								
Цинка оксид			3	3	2	7	2			
Марганца диоксид			9					4		
Железный сурник				18	15	10	13	2		
Сурьмы (III) сульфид	30	35	33	28			42	33		40
Уголь древесный								1		
Фосфор красный		31	29	25	33	31	41	56		
Мел							2	2		
Идитол		10							20	20
Стекло			3	3	3	10	3		24	40
Клей			19	14	27	40	7	17		

Таблица 39. Продолжение

%	№	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789
Калия нитрат			75								50
Калия хлорат				25		66	12		50		
Калия перхлорат					70						
Калия перманганат								50			
Бария пероксид					12		70			90	
Магния пероксид				50							
Марганца диоксид	68										
Сера				10							
Алюминий	15			15	18	34	18	50	50	10	
Магний	17	15									
Железо											50
Идитол			10								

 Фосфорные спички (или как их называли наши предки «сернычки») часто самовоспламенялись и служили причиной отравлений, особенно когда после обеда их использовали вместо зубочистки.

Появившиеся спички на основе сесквисульфида фосфора  $P_4S_3$ , серноватистокислого (тиосульфата) свинца  $PbS_2O_3$  и его персульфата  $PbS_2O_8$  (сост. 738), также отличались высокой механической чувствительностью и без труда воспламенялись трением о любую поверхность. Повышенная взрывчатость таких спичек приводила к тому, что при их зажигании во все стороны разлетались горящие искры, почти как от бенгальских огней.

Применявшиеся одно время «бесфосфорные» спички Бертолле тоже не прижились, поскольку для их воспламенения требовалась концентрированная серная кислота. Назвать эти спички «безопасными» вряд ли уместно, так как их головка формировалась из взрывчатой смеси Матюковича (сост. 35), детонирующей при лёгком ударе.

С момента открытия в 1847 г. венским химиком Шретером аморфного красного фосфора, неядовитого и трудно воспламеняемого, изобретатели спичек обратились к нему. Но лишь в 1866 г. в Швеции появились первые безопасные спички, долгое время известные под именем «шведских» да и то, фосфора в них не было. Спичечная головка состояла из смеси бертолетовой соли с серой

(сост. 739-742) и воспламенялась трением о поверхность, содержащую красный фосфор (сост. 743, 744).

Новые бесфосфорные спички загорались не так эффектно, зато были абсолютно безопасны, если не давать их маленьким детям.

Чтобы отучить пользователей от спичек с белым фосфором в ряде государств, в том числе в России, на эту продукцию был введен высокий акцизный налог, а в некоторых странах, например, в Дании с 1875 г. за изготовление таких спичек можно было угодить за решётку. Окончательный приговор состоялся в 1906 г., согласно решению международной конвенции о запрещении их производства.

Некоторое время даже выпускались «экономичные» шведские спички, представлявшие собой некий гибрид. внешне они не отличались от традиционных фосфорных и при желании зажигались (правда, с трудом) о любую поверхность, хотя легче это было сделать о специально обработанные бумажные кульки, в которых они продавались.

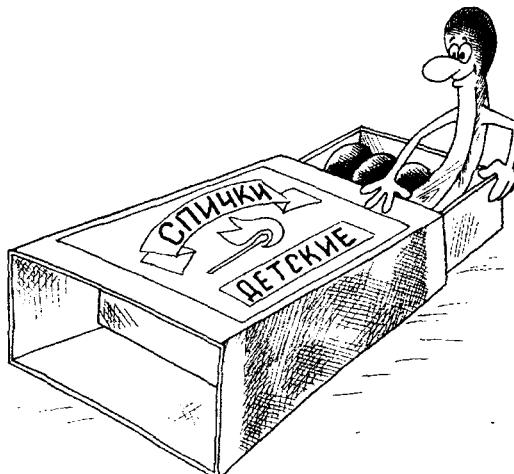
Безопасные спички раздельного нанесения горючего состава, несмотря на приоритет газовых зажигалок, широко применяются и сегодня. В состав головок таких спичек входят:

окислители (бертолетова соль, железный сурик, хромпик, хромат бария, двуокись марганца);

горючие материалы (серы, сульфид сурьмы, уголь);

цементаторы (идитол, клей костный и мездровый, гуммиарбик, декстрин, различные камеди);

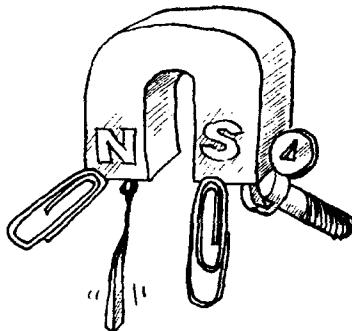
наполнители, повышающие чувствительность смеси к трению (толчёное стекло, песок);



флегматизаторы, уменьшающие скорость горения и облегчающие воспламенение древесины (мел, цинковые белила, канифоль); красители (сост. 745-752).

Тёрочные составы чаще всего включают красный фосфор, сульфид сурьмы и стеклянный порошок. Чуть реже добавляют сурик, окись цинка, двуокись марганца и даже уголь (сост. 753-759). Иногда тёрку покрывают смесью антимония, стеклянного порошка, идитола на спирту (2:2:1) и «куподривают» красным фосфором (сост. 760). Реже воспламеняющую поверхность обрабатывают красным фосфором с углем.

В период второй мировой войны человек по имени Раймонд Кади изобрёл для спичек особое покрытие, сохраняющее их воспламеняемость даже после длительного пребывания под водой.



 Спички, содержащие железный сурик, очень просто отличить от остальных. После сжигания их головка начинает притягиваться магнитом, так как при высокой температуре оксид железа меняет кристаллическую модификацию на ферромагнитную. При случае проверьте.

## Глава 20. Абдула, поджигай!

**С**овременные воспламенительные средства используются не только для зажигания сигарет и газовых конфорок, но и приведения в действие пиротехнических изделий. Их назначение заключается как в образовании и передаче теплового импульса, так и задержке воспламенения основного состава (табл. 39).

Тёрочные или как их ещё называют «фрикционные» смеси, подобные тем, что применяются в производстве спичек, занимают важное место в арсенале таких средств. Эти составы облегчают эксплуатацию пиротехнических изделий, хотя некоторые из них весьма чувствительны к механическому воздействию и опасны в обращении.

нии. В их защиту следует отметить, что ёлочную хлопушку всё же

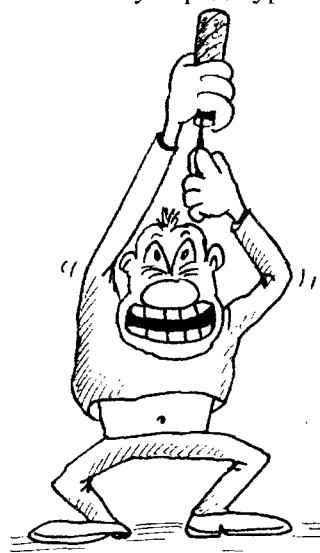
удобнее приводить в действие, дёргая за шнурок, а не поджигая спичками.

Фрикционные составы бывают как **раздельного нанесения** (типа безопасных спичек), так и **смешанные**. С простейшей из таких смесей (бертолетова соль – красный фосфор 3:1, сост. 761) Вы уже знакомы с детства. У «них» её называют «запал Амстронга». Подобным составом снаряжаются пистоны, митральезы с конфетти (по-простому хлопушки), а также сигнальные ракеты, авиационные сигналы, дымовые шашки и другие пиротехнические изделия. Иногда к этому составу добавляют сульфид сурьмы. Обычно, смесь на декстриновом клее наносят на бумагу, сурцовую нитку или ленту и воспламеняют, протягивая через узкое отверстие или посредством удара.

В своё время школьники-хулиганы таким влажным составом начиняли небольшие бумажные трубочки, и после высыхания пугали ими одноклассниц, ударяя об пол или подкладывая под ножку стула.

Кое-кто из них при этом сжёг себе ресницы и чуб, а те, кто носил такие «взрывпакеты» в кармане брюк, пострадали серьёзнее.

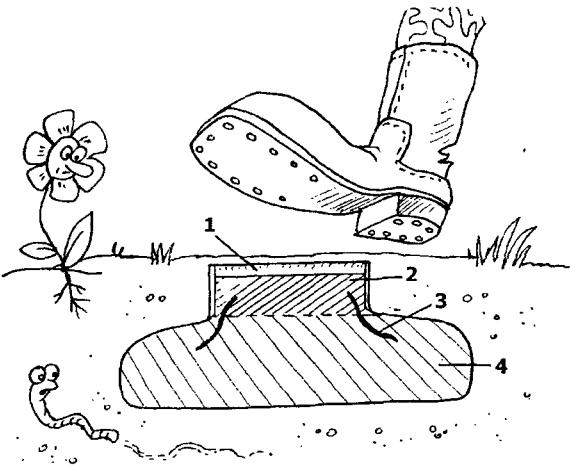
Если всё же Вы решитесь повторить их глупость, не забудьте, что измельчённые компоненты можно смешивать только в малых количествах, предварительно смочив их водой, квасом или kleem и обязательно в



защитной маске, закрывающей чуб и глаза! Носить такие готовые изделия в карманах брюк не обязательно!

В 1937 г. запатентован германский фрикционный состав, содержащий церий-магниевый сплав с перекисью стронция. Различные сплавы лантаноидов широко применяются в качестве искристых тёрочных материалов, в том числе выполняя функцию «кремня» в зажигалках. Представляете подмётки из такого материала?

Знаменитый запал **Н.И. Кибальчича** (сост. 762) также воспламеняется при механическом воздействии. Например, достаточно наступить на имитационный дымовой фугас, чтобы серная кислота из лопнувшей стеклянной трубочки (1) подожгла смесь бертолетовой соли с сахаром (2), приведя в действие через пороховой шнур (3) дымовой состав (4).



Аналогично воспламеняется запал, состоящий из бертолетовой соли с серой (**смесь Матюковича**, сост. 35). Можно использовать смеси перманганата калия с серой (6:1, сост. 764) или сахарозой (4:1, сост. 765) и также воспламенять их серной кислотой, но следует иметь в виду, что оба состава с серой очень чувствительны и могут загореться даже без кислоты при трении или ударе.

Для воспламенения **йод-цинкового** (1:4) и **йод-алюминиевого запала** (1:6) или смеси цинка с аммиачной селитрой и хлоридом аммония (сост. 766) достаточно капнуть на них водой.

Более замедленно действует **перманганат-глицериновый запал**: безводный глицерин из разбившейся ампулы в контакте с порошком перманганата калия воспламеняется в течение 20-30 с.

Смеси тиосульфата натрия, хлората калия, серы с гигроскопичными солями типа хлорида цинка «срабатывают» лишь через время.

Для поджигания «коктейля Молотова» не обязательно прикладывать стеклянную ампулу с белым фосфором. Иногда для этого используют надёжный запал из двух пробирок отдельно с концентрированной серной кислотой и перманганатом калия. Образующийся при ударе и их взаимодействии марганцевый ангидрид прекрасно воспламеняет любую «органику». Ещё проще пропитать х/б фитиль раствором хлората калия с сахаром (1:1) и высушить, а в «коктейль» осторожно влить концентрированную серную кислоту.

Многие органические растворители загораются при контакте с концентрированной азотной кислотой. В этом несложно убедиться, проведя следующий эксперимент.



*В стеклянную банку насыпают небольшой слой песка и ставят фарфоровый тигель, в который вливают по 2-3 мл концентрированных серной и азотной кислот.*



*Банку накрывают крышкой с отверстием по центру. Несколько капель скапидара с помощью пипетки осторожно приливают к нитро-*



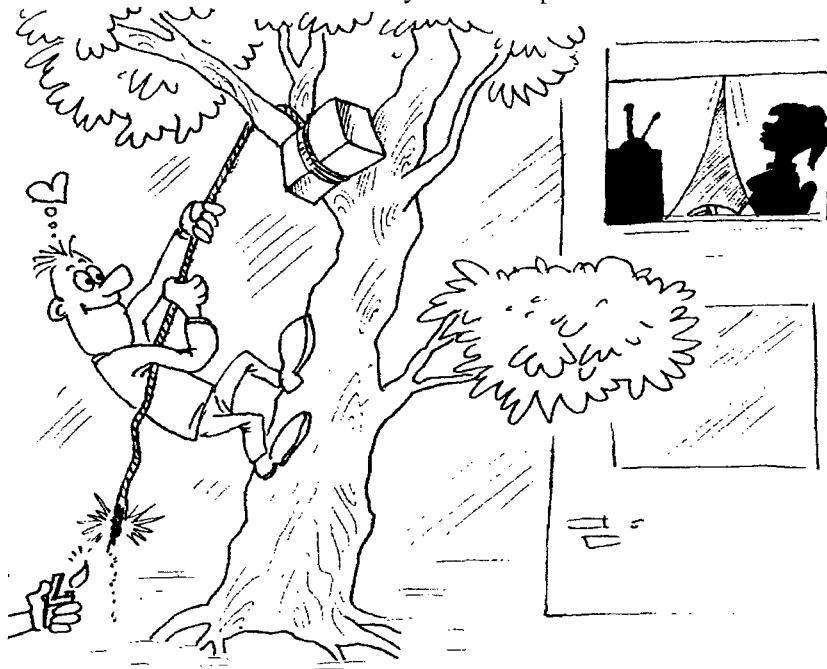
*смеси. Происходит взрывка и выделяется много копоти.*



Большинство воспламенительных составов построено по типу дымных порохов (сост. 767-771), которые в качестве основного окислителя содержат нитрат калия, часто в комбинации с нитратом бария, а в числе горючих материалов серу, древесный уголь, сульфиды сурьмы и даже мышьяка.

Пороховым составом начиняется **бикфордов шнур** – главный огнепровод для воспламенения горючих составов и капсюлей-детонаторов. Он состоит из горючей сердцевины, представляющей собой слабо спрессованный зернёный шнуровой порох, через который проходит направляющая хлопчатобумажная нить и несколько льняных, используемых для равномерного распределения соста-

ва. С целью предохранения от влаги сердцевина заключается в три оплётки льняной или хлопчатобумажной пряжи.



Для большей герметизации его наружные слои пропитывают водонепроницаемыми веществами: асфальтом, парафином, гуттаперчей или битумной смолой. Выпускают бикфордов шнур трёх типов: белый для сухих работ, чёрный для влажных и гуттаперчевый или пластиковый жёлтого цвета для работ под водой. Шнур имеет диаметр 5,5 мм и горит с постоянной скоростью 1 см/с с допустимым отклонением 10%.

Работая с этим огнепроводом очень важно не перепутать его с **детонирующим шнуром (ДШ)**, который взрывается со скоростью 7-8 км/с и применяется для одновременного подрыва нескольких зарядов. Такой шнур имеет сердцевину из бризантного вещества с направляющей нитью в ней. Сердцевина заключена в льняную или джутовую оплётку белого цвета с вплетёнными в неё красными нитями и пропитанную парафином. Шнур может иметь красную пластмассовую оболочку.

Упрощённый пороховой фитиль - **стопин**, применяемый в открытом виде, представляет собой дымный порох, наклеенный на хлопчатобумажную нить. Он широко применяется для изготовления фейерверков и имеет более высокую скорость горения (1 м стопина сгорает за 20-27 с). Стопин, помещённый в бумажную, так называемую «проводную» гильзу, горит ещё быстрее.

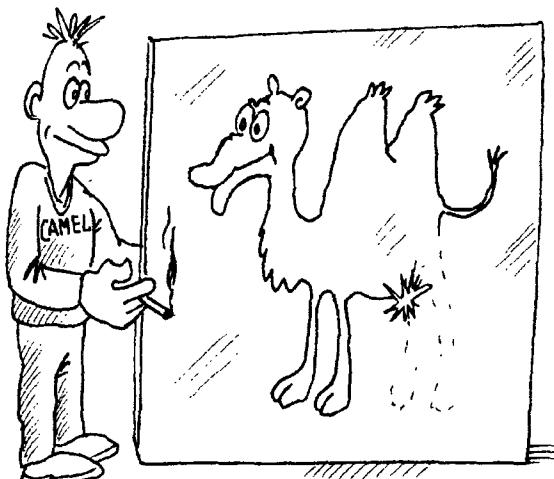
Отличный огнепровод можно приготовить, пропитав бумагу раствором сильного окислителя, например, нитратом, хлоратом или перхлоратом калия. А что из этого может получиться, смотрите сами...

*К специально обработанному листу писчей бумаги в определённом месте подносят тлеющую спичку или папиросу, и он*

**!** *буквально оживает. Огненное пятно, как кисть художника, ползёт по бумаге, выжигая причудливую линию. Ещё минуту терпения и вы сможете прочесть засекреченное послание либо разглядеть знакомый силуэт.*

Секрет этого чуда прост. Достаточно насыщенным раствором калийной селитры сделать сплошную надпись либо рисунок на белой писчей бумаге, а место поджигания пометить точкой. Высохшее послание становится невидимым. Если же Вы захотите «раскрасить» рисунок, используйте нитрат стронция или бария. В этом случае бегущая строка окрасится в карминово-красный либо зелёный цвет.

В «мирной» пиротехнике широко используется тонкий **пироксилиновый огнепровод**, очень напоминающий по внешнему виду вьетнамскую вермишель или нашу «Мивину». Он не боится влаги, быстро сгорает, но может побеспокоить при сильном ударе.



Для приведения в действие составов чёрного дыма применяют смеси Рэя, состоящие из перманганата калия и восстановленного железа (сост. 772), в том числе с добавлением древесного угля (сост. 763).

Поджигание термически менее чувствительных составов, в частности, осветительных, осуществляют воспламенительными смесями, усиленными магнием (сост. 773-781), куда в качестве окислителя также добавляют пероксид бария (сост. 775, 776) либо двуокись марганца (сост. 780).

Термитные составы инициируют высокотемпературными воспламенителями, содержащими алюминий (сост. 780, 783-788) и даже железо (сост. 789). Иногда с этой целью применяют магниевые и алюминиевые осветительные составы, например, «офорит» (сост. 466, табл. 25) или зажигательную смесь Бекетова (сост. 418, табл. 23) с двуокисью кремния.

Для воспламенения труднозажигаемых пиротехнических композиций можете приготовить смесь серы с железными опилками (4:7). Её красочное горение больше напоминает фейерверк.



*Поместите несколько граммов этой смеси на асбестовую сетку и нагрейте в огне спиртовки под тягой или на открытом пространстве. Реакция протекает бурно с сильным разогревом и выбросом ярких огненных искр. Жаль, что такой состав не хранится из-за быстрого разрушения железа.*



Особо «ленивые» пиротехнические составы зажигают, применяя несколько переходных воспламенительных смесей. К примеру, железо-алюминиевый термит разбавляют серой (70:23:7) и эту плавленную смесь (**диасит**) поджигают обычной пороховой подмазкой.

Для взрыва бризантных веществ применяют **каспюля-детонаторы**, представляющие собой металлическую или картонную гильзу длиной 4,5-4,9 см и внутренним диаметром 6,3-6,5 мм, частично заполненную инициирующим составом высокой скорости детонации (табл. 40).

В своё время для этого широко использовался специальный ударный хлоратный порох с антимонием (сост. 790); гремучая ртуть, усиленная бертолетовой солью (сост. 791, 792), селитрой (сост. 793) либо перекисными соединениями (сост. 794); а также соли пикриновой кислоты, азид и стифнат свинца (сост. 797).

Таблица 40. Составы капсюлей-детонаторов

%	№	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800
Калия нитрат				25								
Калия хлорат	34	23,6	39									
Бария нитрат						10						
Ртуть гремучая		76,4	22	50	60						33	
ТЭН											74,1	
Тенерес										11	11,1	
Тетразен						15	3					
Свинца азид							97	75	15	14,8		
Свинца стиофнат						65		25				
Тетрил										74		67
Бензоила пероксид					40							
Сурьмы (III) сульфид	66		39	25		10						

В современных ударных и воспламенительных составах часто применяется тетразен. Даже небольшая добавка этого вещества резко повышает чувствительность стиофната свинца к удару (сост. 795) и азида свинца к наколу (сост. 796).

Хорошо зарекомендовали себя азидотетриловые (сост. 798), азидотэновые (сост. 799) и гремучертутнотетриловые детонаторы (сост. 800), взрывающиеся от огня бикфордового шнура или удара.

## Глава 21. Сильные ухом

«В рёшь, не возьмёшь!» - раненный Василий Иванович Чапаев отчаянно плывёт через Урал. Всё ближе и точнее ложатся очереди белогвардейского пулемёта... Эти кадры каждыйпомнит с детства. Но мало кто знает, что если бы советские кино-пиротехники ещё в 1934 г. так удачно не выполнили «эффекты ударов пуль о во-



ду» стреляющими пробками, знаменитый артист Б. А. Бабочкин не только бы не дотянул, как и его герой, до спасительного берега, но и до звания «народного» (1963) и Героя социалистического труда (1974).

Современные **имитационные пиротехнические средства** широко применяются в кинематографе, военных учениях и даже демонстрации фейерверков. Для получения сильного звукового эффекта типа взрыва такие изделия (например, шлаги, выстрелы, петарды и взрывпакеты) обычно снаряжают зернёным дымным порохом.

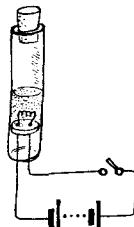
Ещё для обучения бойцов рабоче-крестьянской Красной Армии активно использовались особые **26-мм патроны и специальные гранаты под мортирку**

**Дьякова**, напоминающие по звуку разрыв боевых снарядов, а также имитационные фугасы, дающие кроме громкого звука цветной дым и пламя.

Иногда для снаряжения звуковых имитационных изделий используют фотоосветительные смеси, которые кроме шума от взрыва в замкнутом пространстве дают ослепительно-яркую вспышку.

Некоторые шумовые изделия, в частности, шутихи, в момент выстрела совершают причудливые акробатические прыжки.

Вы не задумывались, почему пламя иногда гудит? Почему водород в пробирке иногда сгорает с завыванием, а чаще с хлопком или вообще молчит? Почему огонь в топке поёт, а раскалённые газы, вырывающиеся из сопла ракеты, свистят, угрожающе шипят или даже издают рёв, как у реактивного самолёта?



Дело в том, что если частота колебаний, возникающих в зоне огня, совпадает с собственной частотой колебаний камеры сгорания, то в силу резонанса мы услышим определённый шум. Примерно так же, как дека гитары усиливает звук её тихих струн. В частности, если чистый водород сжигать в коническом сосуде или даже сферическом, то «петь» он будет намного громче!

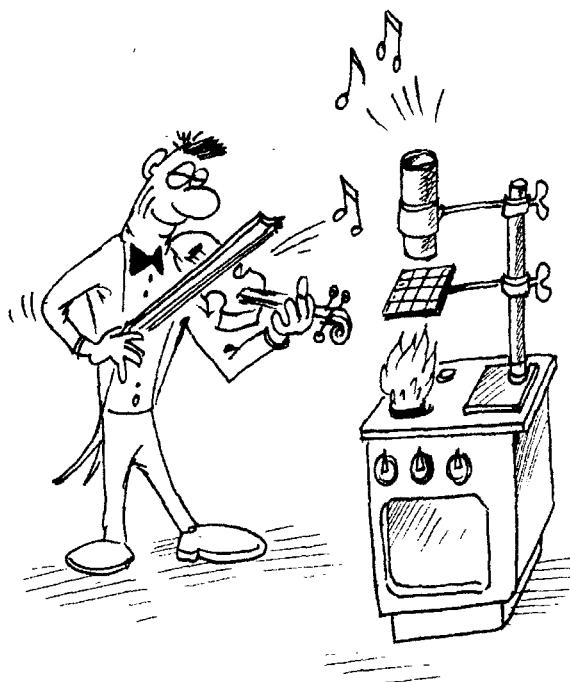
**⚠ При желании можно заставить выть даже обычную газовую конфорку. Достаточно накрыть её проволочной сеткой, а чуть повыше укрепить вертикально металлическую трубу, например, от кухонной вытяжки или водосточную. Чтобы она запела, расстояние от раскалённой сетки до трубы должно составлять  $1/4$  её длины.**

Впервые такой поющий «саксофон» предложил в XIX в. немецкий химик Рийке.

 Когда В. В. Маяковский спрашивал: «А Вы ноктюрн сыграть смогли бы на флейтах водосточных труб?» – он, наиверняка, имел ввиду подобный эксперимент.

Но, оказывается, есть и обратная связь. Тонкое, очень длинное (до 2 м) газовое пламя прекрасно реагирует на любой звук (особенно высокочастотный). Подобно индийским йогам с помощью флейты Вы сможете заклинать фонтан из струй такого огня.

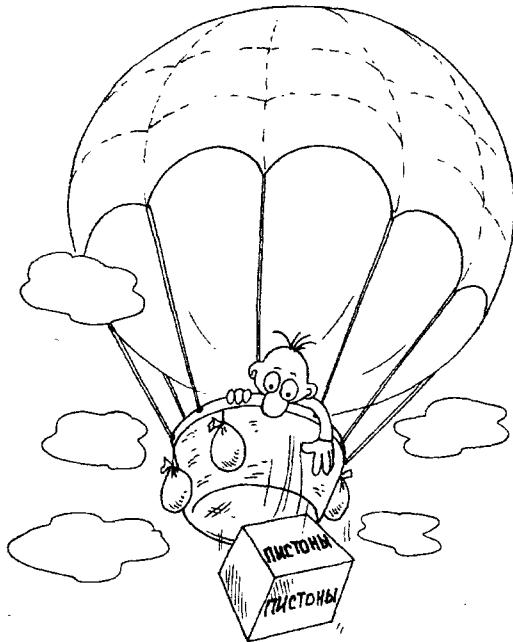
 Перед этим потренируйтесь: может Вам лучше подойдёт большая медная труба, к примеру, как у Незнайки.





Для имитации свиста «падающей бомбы» не обязательно её сбрасывать с самолёта. Достаточно поджечь запрессованный в картонной гильзе специальный «душераздирающий» состав, например, смесь нитрата и пикрата калия (3:7, сост. 801) или хлората калия и пирогалловой кислоты (1:1, сост. 802). При этом картонная трубка заполняется составом лишь частично, а её свободная часть выполняет роль резонатора звука.

Однако самым известным и массовым имитационным изделием по-прежнему остаются пистоны для детских игрушек и, конечно же, хлопушки.



# Предметный указатель

**A**

AN-FO, 49

**C**

Couche, 62

**D**

DD 60/40, 122, 129

DNBP, 128

DNC, 130

DNOC, 130

DNP, 129

DOK, 130

**E**

Explosive D, 124

**M**

MDN, 122, 157

MDPC, 122, 129, 130

MMN, 122, 156

MTTC, 122, 130, 137

MTX, 122, 137

**N**

NDRC-480, 127

Nn°1C<sub>bis</sub>, 60

Nn°5, 60

NX, 63, 147

**R**

Rocket, 139

**S**

Slurry, 49, 137

**A**

Азид аммония, 205

Азид бария, 205

Азид брома, 206

Азид золота, 205

Азид йода, 206

Азид кальция, 205

Азид меди (II), 205

Азид ртути (I), 205

Азид свинца, 20, 202, 204, 205

Азид свинца основной, 205

Азид серебра, 205

Азид фтора, 206

Азид хлора, 206

Азид калия, 203

Азидодитиугольная кислота, 206

Азидосульфат калия, 206

Азиды галогенов, 206

Азиметилен, 198

2,2-Азо-бис-изобутиронитрил, 196

Азоимид, 201

Азотистая ртуть, 179

Азотистая сера, 180

Азотистоводородная кислота, 200, 201

Азотистый селен, 180, 181

Азотистый теллур, 180

Азотная кислота, 169

Азотноватистая кислота, 187

Азотнокислый гуанидин, 190

Айригел, 123, 137, 138, 160

Акароидная смола, 16, 20, 297, 302, 304, 305

Аквамексы, 71

Акванал А-10, 15, 71

Акваналы, 49

Акванит АР3-8Н, 15

Акваниты, 49

Акваниты раздельного заряжания, 71

Акватол Т-20, 15, 70

Акватолы, 18, 49, 70, 137

Ализарин, 323

Ализариновый красный, 321

Альнафт, 53

Алювит, 52

- Алюмекс, 52  
 Алюминий, 9, 20, 22, 25, 53, 56, 61, 66,  
     106, 138, 169, 242, 258-260, 262, 281,  
     284, 285, 289, 296, 298, 300, 302, 304,  
     312, 315, 321, 328, 336  
 Алюминотермия, 257  
 Алюмо-калиевые квасцы, 308, 311  
 Алюмон, 53  
 Алюмотол, 15, 70, 137-139, 170  
 Аматол, 64, 139  
 Амекс, 52  
 Амелен, 53  
 Американские дуалины, 98  
 Амид серебра, 179  
 Амидинотетразенотетразол, 198  
 Амидный порох, 51  
 Амидоген, 95  
 Аминоазобензол, 322  
 Аминохлортриоксид, 184  
 Аммиак, 180, 184, 185, 220  
 Аммиакат тетраоксихрома, 243  
 Аммиакаты никеля, 177  
 Аммиакаты ртути, 177  
 Аммиакаты серебра, 177  
 Аммиакат йодистого азота, 182  
 Аммиачная селитра, 26, 43-72, 95, 101,  
     139, 147, 160, 170  
 Аммонал водоустойчивый  
     отечественный, 65  
 Аммонал М-10, 15  
 Аммонал скал. №3, 15  
 Аммоналы, 15, 49, 56, 60, 61, 65, 66, 68,  
     106, 139, 170  
 Аммонекс, 53  
 Аммонжелатиндинамиты, 101  
 Аммониакрут, 95  
 Аммонийно-селитровые ВВ, 14  
 Аммонит 6ЖВ, 15, 55, 64, 65  
 Аммонит АГ, 15  
 Аммонит ПЖВ-20, 15, 68  
 Аммонит скальный №3, 20  
 Аммонит ФС, 65  
 Аммониты, 15, 20, 49, 55, 57, 59-68,  
     105, 107, 139, 140  
 Аммония бихромат, 105, 248, 322, 323  
 Аммония дихромат, 248  
 Аммония нитрат, 44, 50, 51, 53, 58, 59,  
     60, 61, 67, 69, 91, 105, 106, 169, 189,  
     327  
 Аммония озонид, 220  
 Аммония оксалат, 50, 58, 59, 67, 92, 97  
 Аммония перхлорат, 44, 67, 189  
 Аммония пикрат, 61, 122, 297, 305, 313  
 Аммония хлорид, 58, 59, 67, 305, 308,  
     318  
 Аммонкрут, 51  
 Аммотол 40/60, 64  
 Аммотол 60/40, 64  
 Аммотолы, 63  
 Амонекс, 52  
 Анабел, 52  
 Ангидрон, 45  
 Английский кордит, 114  
 Английский студенистый динамит  
     Нобеля, 100  
 Андекс, 52  
 Андомет, 52  
 Анилина г/х, 50  
 Анилит, 169, 176  
 Аннит, 53  
 Анол, 52  
 Аноприл, 52  
 Антигризутины Арендонка, 57  
 Антигризутные смеси, 48  
 Антимоний, 9, 252  
 Антимонит, 20, 22, 28, 38, 284, 285,  
     313, 337  
 Антрацен, 318, 321  
 АП-5ЖВ, 68  
 АРЗ-811, 71  
 АРЗ-8Н, 71  
 Артиллерийский порох BN, 36  
 АС-4В, 57  
 АС-8В, 57  
 АС-ДГ, 49, 53  
 Астралиты, 15, 186, 188, 189  
 Асфальт, 44, 258, 259, 297, 298, 304,  
     308  
 Атлас-порох, 95  
 Аурамин, 322, 323  
 Аурандия, 137, 153  
 Аурипигмент, 9, 293, 322  
 Аустенит, 52  
 Ацетилен, 224-226, 268

- 
- Ацетилендинитрил, 227  
 Ацетиленид золота, 227  
 Ацетиленид меди (I), 226  
 Ацетиленид меди (II), 226  
 Ацетиленид ртути (II), 226  
 Ацетиленид серебра, 226  
 Ацетилениды, 226  
 Ацетилиды 226  
 Ацетонитрил, 228
- Б**
- Бакелит, 9, 259, 327  
 Балканит 2, 64, 67, 139  
 Баллиститы, 112, 113, 115  
 Баллистит Нобеля, 106, 113  
 Баллистит кёльнский, 106  
 Бариевый порох, 36  
 Бария диоксид, 283, 285  
 Бария карбонат, 305  
 Бария нитрат, 19, 20, 29, 44, 50, 92, 105,  
     259, 282, 283, 285, 302, 304, 305, 308,  
     313, 314, 327, 337  
 Бария пероксид, 242, 314, 327, 328  
 Бария сульфат, 58, 67  
 Бария хлорат, 259, 304, 305  
 Бария хромат, 314  
 Баэлинит, 64, 139  
 Бездымные виды пороха, 105  
 Безопасные пороха Фавье, 60  
 Беллит, 63, 143  
 Белый порох, 34, 41, 208, 228  
 Белый фосфор, 254, 257, 266, 267, 316  
 Бензазид, 207  
 Бензгидроксамовая кислота, 187  
 Бензин, 258  
 $\alpha$ -Бензоидазобензила гидропероксид,  
     238  
 Бензоила пероксид, 242, 337  
 Бензоилазид, 207  
 Бензол, 258  
 Бензолдиазоанилид, 198  
 Бензолдиазоний нитрат, 197  
 Бензолдиазоний хлорид, 197  
 $n$ -Бензохинонмонохлоримид, 184  
 Бертолетова соль, 38, 40, 96, 312, 328,  
     329, 331  
 Бесфосфорные спички Бертолле, 328
- Бикфордов шнур, 216, 333  
 Битум, 39  
 Бихроматные пороха, 112  
 Болонский фосфор, 292  
 Боразола трироданид, 272  
 Боранаты, 271  
 Бораны, 257, 271  
 Борациклоантаны, 271  
 Борная кислота, 304, 306  
 Бороводороды, 271  
 Борогидрид алюминия, 272  
 Борогидриды, 271  
 Боронат алюминия, 272  
 Боронаты, 271  
 Бризантность, 17  
 Бриллиантовый зелёный, 323  
 Бромазид, 206  
 Бромат аммония, 43  
 Бромизоимид, 184  
 Бромистый азот, 184  
 БТЭМ, 174  
 Булдыжник, 233  
 Бура, 318  
*трет*-Бутилпероксиацетат, 239  
*трет*-Бутилпероксибензоат, 239  
*трет*-Бутилпероксид, 239  
 Бурый призматический порох, 33
- В**
- Вазелин, 39, 58, 97, 106  
 Ватергел, 71  
 ВВ Тюрпена, 169, 176  
 ВВ Донара, 246  
 ВВ Стритта, 39  
 ВВ Шпренгеля, 142, 169, 176  
 ВВВ, 15, 69, 70, 71  
 ВВВ Т-18, 15  
 Вестфалиты, 51  
 Веттер-вазагит-В, 67  
 Веттер-детолит-А, 67  
 Веттер-карбонит С, 36  
 Веттер-энергит А, 36  
 Вещества Альвизи, 44  
 Вещества Жирара, 43  
 Вещества Лёра, 44  
 Вещества Стритта, 39, 42, 45, 46, 156  
 Вещества типа «N», 60

- Вещества Фавье, 157  
 Взрывчатый хлопок, 104  
 Взрывчатая нитроцеллюлоза, 101  
 Взрывчатая ртуть, 208  
 Взрывчатая сурьма, 278  
 Взрывчатые вещества Фавье, 60  
 Взрывчатый висмут, 279  
 Вирит, 95  
 Влагоустойчивые гранулы, 57  
 Водосодержащий гранулотол, 138  
 Водосодержащие ВВ, 35, 71  
 Водяной газ, 229  
 Военный порох МС, 32  
 Вольфрамовая кислота, 250, 285  
 Воспламенительные составы, 326  
 Вриля порох, 40  
 Вулкан-порох, 95
- Г
- Габброзиты, 69, 71  
 Галеит, 194, 195  
 Галлоксилин, 28, 228  
 Галлоксилиновый порох, 34  
 Галогенсульфурилазиды, 206  
 Гана порох, 40  
 Гаффенеггера порох, 40  
 Гекла-порох, 95  
 Гексакарбонил ванадия, 230  
 Гексакарбонил хрома, 230  
 Гексаметилентрипероксиддиамин, 234, 236  
 Гексанитродифениламиин, 123  
 2,2',4,4',6,6'-Гексанитродифениламиин, 153  
 Гексанитродифенилмочевина, 154  
 Гексанитроклетчатка, 103  
 Гексанитрокрахмал, 118  
 Гексанитроманин, 83, 84  
 Гексанитротан, 173  
 Гексаоксибензол, 230  
 Гексахлорэтан, 298, 311, 314, 318, 321  
 Гексил, 153  
 Гексит, 152, 153  
 Гексоген, 14, 15, 20, 65, 85, 123, 138, 159-164, 169, 170  
 Гексопласт, 160, 161  
 Гелигниты, 59, 100
- Геллит, 169, 174  
 Гельгофит, 140, 169, 174  
 Генераторный газ, 229  
 Геркулес-порох, 95  
 Германский скальный аммонит NX, 147  
 Гигант-порох, 95  
 Гидразин, 187-189, 220  
 Гидразина нитрат, 189  
 Гидразина перхлорат, 44  
 Гидразин-гидрат, 189  
 Гидрид фосфора, 269  
 Гидриды бора, 271  
 Гидрид кальция, 257  
 Гидроазотистая соль, 186  
 Гидробел, 67  
 Гидроксиамин, 186  
 Гидроксиамина нитрат, 189  
 Гидромексы, 71  
 Гидроперит, 219, 233, 242  
 Гидропероксид формила, 238  
 Гидропероксиды, 231  
 Гильсонит, 69  
 Гипонитриты, 187  
 Глиоксилин, 96, 97  
 Глицерил-2,3-динитроацетат, 81  
 Глицерил-2,3-динитрохлоргидрин, 81  
 Глицерина тринитрат, 73  
 Глицерина тринитрит, 81  
 Глицериндинитрат, 80  
 Глицериндинитроацетин, 101  
 Глицериндинитромонаоцетин, 81  
 Глицериндинитрохлоргидрин *несимм.*, 81, 101  
 Глоноин, 73  
 ГЛТ, 70  
 ГМТД, 167, 234-236  
 Гомогенные пороха, 109  
 Горная зелень, 309  
 Горная синь, 308  
 Горсали порох, 40  
 Горючее мыло, 253  
 Граммональ, 49, 66, 139  
 Граммонит 50/50, 15  
 Граммонит 79/21, 15, 66  
 Граммониты, 49, 66  
 Гранатол А, 137  
 Гранаты под мортирку Дьякова, 338

- Гранитол 7А, 15  
 Гранитол-1, 15  
 Гранитолы, 66, 137  
 Гранулекс, 52  
 Гранулированные аммониты, 66  
 Гранулит АС-4, 57  
 Гранулит АС-8, 15  
 Гранулит М, 15, 53, 55  
 Гранулы, 49, 52, 57, 170  
 Гранулотол, 15, 70, 71, 137, 138  
 Гранулотол водосодержащий, 15  
 Графит, 20, 22, 53, 59  
 Гремучая ртуть, 20, 209, 210  
 Гремучее золото, 176, 180  
 Гремучее серебро, 176  
 Гремучекислая ртуть, 208, 209  
 Гремучекислое серебро, 210, 211  
 Гремучие студни, 44, 58, 59, 97-100  
 Гремучий газ, 214, 275  
 Греческий огонь, 28, 251, 288  
 Гризугелигнит, 97  
 Гризунафталит 1b roche, 60  
 Гризунафталит пластовый 4, 60, 158  
 Гризунит cuché, 60  
 Гризунит roche, 62  
 Гризуниты, 60  
 Гризутил 16 хлористый, 67  
 Гризутин, 97  
 Гризутиндинамиты, 57-59, 93, 101  
 Гризутит, 57, 93  
 Грицелит, 57, 58  
 Громобой, 63, 126  
 Гуанидина нитрат, 189, 192  
 Гуанидина перхлорат, 192  
 Гуаргам, 69  
 Гуммиарабик, 326  
 Гурдинамит специальный Ибоса, 93  
 Гурдинамиты, 92, 93
- 
- Д
- ДАБ, 198  
 Дайнаджекс, 36, 67  
 Двуокись марганца, 219, 244, 262  
 Двуокись хлора, 222  
 Декамон, 52, 53  
 Декстрин, 20, 38, 44, 58, 283, 297, 298,  
     305, 308, 321, 323, 326, 327
- Детонация, 14  
 Детонирующий щнур ДШ, 334  
 Детонит М, 15, 95  
 Детониты, 15, 57, 58, 80, 95, 101  
 Ди-(2,4,6-тринитрофенил)сульфид, 154  
 Диазаметан, 198  
 Диазирин, 196  
 Диазоамидобензол, 198  
 Диазобензол, 196  
 Диазобензола нитрат, 196, 197  
 Диазобензола хлорид, 197  
 Диазобензолимид, 207  
 Диазогуанидина нитрат, 198  
 Диазоксид, 196  
 Диазоль, 197  
 Диазоль О, 198  
 Диазоль 4С, 198  
 1-Диазо-2-нафтоль-4-сульфокислота,  
     196  
 Диазосоединения, 196  
 Диалкилдифенилмочевины, 26  
 Диамид, 187  
 Диасит, 261, 336  
 Диацетилен, 227  
 Дибензоил, 238  
 Диборан, 271  
 Дибромацетилен, 227  
 Дигидразид угольной кислоты, 193  
 Дигидропероксипропан, 233  
 Дизельное топливо, 53, 69  
 Дизопропилпероксида карбонат, 239  
 Диметилаты щелочноземельных  
     металлов, 274  
 Диметилбериллий, 273  
 Диметилгидразин *нессимм.*, 187  
 Диметилмарганец, 273  
 Диметилфосфин, 269  
 Диметилцинк, 273  
 Димитрит, 67  
 ДИНА, 189, 193, 194  
 Динамагнит, 88  
 Динамиты, 15, 20, 72, 90, 91, 97  
 Динамит №1, 90  
 Динамит Ибоса, 91  
 Динамит 75% кизелг., 15  
 Динамит Нобеля №1, 20, 92, 100, 130,  
     196  
 Динамит Нобеля №1 сорт III, 91, 93

- Динамит Нобеля №1 сорт II, 91, 93  
 Динамит Нобеля №2, 36, 94  
 Динамит Нобеля №3, 95  
 Динамит Петрушевского, 88  
 Динамит сахарный фр., 91  
 Динамит Трауцля, 98  
 Динамит фр. сорт I, 91  
 Динамит фр. сорт II, 91  
 Динамит фр. сорт III, 91  
 Динамит Хорелая, 96  
 Динамит чёрный фр., 91  
 Динамон (древ.), 15  
 Динамон Ж, 52  
 Динамон К, 52  
 Динамон Т, 52  
 Динамоны, 15, 49, 51-53  
 Динафталит-1с, 61, 62, 157  
 Динафталиты, 157  
 Динафтит, 60, 157  
 4,6-Динитро-2-аминофенол, 128  
 2,4-Динитроанилинил, 155  
 2,6-Динитроанилин, 155  
 1,3-Динитробензол, 143  
 Динитробензолы, 61, 123, 143  
 2,4-Динитро-6-бутилфенол, 128  
 Динитрогликоль, 58, 115  
 Динитроглицерин, 80, 81, 101  
 N,N'-Динитрозопентаметилен-тетрамин, 165  
 4,6-Динитро-*o*-крезол, 130  
 3,4-Динитроксиол, 147  
 3,5-Динитроксиол, 147  
 Динитрометан, 171  
 Динитроафталин, 15, 20, 60, 61, 122, 123, 156, 157  
 1,5-Динитроафталин, 157  
 1,6-Динитроафталин, 157  
 1,8-Динитроафталин, 157  
 2,4-Динитрорезорцин, 133  
 4,6-Динитрорезорцин, 133  
 Динитротолуол, 39, 44, 58, 61, 97, 112, 123  
 2,3-Динитротолуол, 140  
 2,4-Динитротолуол, 140  
 2,5-Динитротолуол, 140  
 2,6-Динитротолуол, 140  
 3,4-Динитротолуол, 140  
 3,5-Динитротолуол, 140  
 2,4-Динитрофенилгидразин, 155, 189  
 Динитрофенол, 122, 129, 130  
 1,3-Динитро-2-хлорбензол, 143  
 1,3-Динитро-4-хлорбензол, 143  
 Диннамон Т, 52  
 Диоксид азота, 169  
 Диоксид-диперхлорат хрома, 46  
 Диперекись ацетона, 232, 233  
 Диперекись метилэтилкетона, 234  
 Дипероксид ацетальдегида, 238  
 Дипероксид метилэтилкетона, 238  
 Дипероксид ацетона, 233  
 Дипероксид пропанона, 232, 233  
 Дипикриламин, 153  
 Дипикриламинат аммония, 153  
 Дипикриламинат кальция, 153  
 Дипикриламинат свинца, 153  
 Дипирофурфурол, 154  
 Дилиридинийникель, 273  
 Дисульфид олова, 313  
 Дитмаря дуалин, 98  
 Дифениламин, 26, 106, 111  
 Дифениламиновый порох, 111  
 1,3-Дифенилтриазен, 198  
 Диfosфин, 269  
 Дилюоракетилен, 227  
 2,6-Дихлор-4-нитрофенол, 130  
 Диэтанол-N-нитраминодинитрат, 193  
 Диэтаноламиндинитрат, 193  
 Диэтанолнитраминдинитрат, 193  
 Диэтилбериий, 273  
 Диэтиленгликольдинитрат, 80  
 Диэтилцинк, 273  
 ДНПИМТА, 165, 166  
 Додеканитроклетчатка, 103  
 Донарит, 61, 64, 139  
 Древесная мука, 53, 58, 60, 61, 67, 91, 92, 97  
 Древесный уголь, 16  
 Дуалин, 97, 98  
 Дымный порох, 16, 20, 22, 27, 32-34, 110, 111, 323, 335  
 Дымовые маскировочные составы, 318

Ж

Желатин-динамиты, 97, 100

Желатинированные динамиты, 97  
Железный сурик, 313, 314, 326, 327  
Железо, 219, 327, 328  
Желтая кровяная соль, 34, 228  
Жёлтый фосфор, 267  
Жидкие ВВ, 169, 174  
Жидкий кислород, 218  
Жидкий озон, 219  
Жидкий фосфористый водород, 269  
Жидкость Фарадея, 183  
Жироранж, 322, 323

**3**

Зажигательная смесь Бекетова, 336  
Зажигательные бомбы, 252  
Зажигательные составы, 21, 250, 258  
Запал Амстронга, 331  
Запал Кибальчича, 10, 26, 39, 41, 261,  
    332  
Запальный желатин, 98

**И**

Игданит, 15, 49, 52-55  
Идитол, 9, 20, 282, 283, 297, 298, 299,  
    302, 305, 308, 311-314, 321, 326-328  
Изопурпурат калия, 125  
Изоциановокислая ртуть, 211  
Изоциановокислое серебро, 212  
Имид оксициртути, 178  
Имид серебра, 179  
Иминомочевины нитрат, 192  
Имитационные пиротехнические  
    средства, 338  
Ингалиты, 170  
Индиго, 119, 322, 323  
Индюрийт, 115, 116, 143  
Ионит, 15, 36, 68, 101  
Ионкит №9, 45  
Ионкиты, 36, 44, 45, 158  
Искусственный мускус, 148  
Ифзаниты, 70

**Й**

Йодазид, 206  
Йодазоимид, 182  
Йод-алюминиевый запал, 290, 332

Йодистый азот, 20, 21, 181, 182, 183  
Йодный запал, 290  
Йодозобензол, 47  
Йодоксибензол, 47  
Йод-цинковый запал, 332

**К**

Кадмит, 36, 91, 93, 94  
Каипинит, 36, 44, 45, 158  
Калий, 276  
Калия нитрат, 50  
Калия бихромат, 50, 51, 105, 248, 259,  
    326  
Калия дихромат, 248  
Калия карбид, 225  
Калия нитрат, 20, 22, 28, 29, 32, 44, 50,  
    58-60, 67, 91, 92, 97, 105, 122, 169,  
    189, 258, 259, 283, 285, 302, 311, 313,  
    318, 321, 322, 327, 328, 337  
Калия перманганат, 284, 285, 327, 328  
Калия перхлорат, 19, 20, 22, 44, 97, 123,  
    284, 285, 298, 299, 308, 311, 321, 328  
Калия пикрат, 122, 123  
Калия хлорат, 20, 22, 38, 39, 50, 123,  
    189, 283, 284, 297-299, 302, 304, 305,  
    308, 311-313, 318, 321-323, 326-328,  
    337  
Каломель, 296, 298, 305, 308  
Кальция нитрат, 69, 285  
Кальция оксалат, 299  
Кальция резинат, 314  
Кальция силицид, 59  
Кальция фосфат, 259  
Камеди, 326  
Камедь трагакантовая, 326  
Камфора, 105  
Канифоль, 9, 16, 20, 21, 252, 258, 259,  
    296, 302, 305, 306, 308, 313, 314, 318,  
    326, 330  
Каниеля порох, 44  
Капсюля-детонаторы, 336  
Карбазоатом, 124  
Карбамидин, 192  
Карбид магния, 225  
Карбид калия, 224  
Карбид кальция, 224-226, 268  
Карбидо-фосфорная смесь, 269

- Карбилоксим ртути, 209  
 Карбогели, 44  
 Карбогели, 71  
 Карбогидразид, 189, 193  
 Карбонил никеля, 229  
 Карбонилазид, 206  
 Карбонилгидрид железа, 230  
 Карбонит авср., 91  
 Карбонит герм., 91  
 Карбонит фр., 91  
 Карбониты, 43, 59, 93  
 Карботол ГЛ-10В, 15, 71  
 Карботол ГЛ-15Т, 71  
 Карботол ФТ-10, 71  
 Карботолы, 70  
 Карлит зелёный, 67  
 Карлиты, 44, 45, 139  
 Кастровое масло, 39, 44  
 Кельнский порох, 94  
 Кемиты, 71  
 Керосин, 39, 169, 252, 258  
 Керрифлекс, 36, 67  
 Кизельгур, 91, 92, 318  
 Кизельгур-динамит Нобеля №1 норм., 91  
 Кимит, 69  
 Кинетит, 106, 115, 143  
 Киса, 232, 233  
 Кнаффеля порох, 40  
 Ковеллин, 9  
 Кокс, 91  
 Коктейль Молотова, 252  
 Коллодий, 78, 99, 107  
 Коллоксилин, 101, 103, 105, 106, 112  
 Коллоксилиновый порох, 110  
 Коллоксилиновые динамиты, 100  
 Комплексные аммиакаты меди, 309  
 Комплексные изоцианиды, 228  
 Комплексный нитрид золота, 180  
 Конфетти, 331  
 Кордит англ., 106  
 Кордит Абеля, 106  
 Кордиты, 113, 114  
 Красный фосфор, 222, 266-268, 328  
 Красный гурдинамит, 92  
 Крахмал, 28, 50, 69, 92, 97, 285  
 Крезилат аммония, 130  
 Крезилит, 122, 130  
 Крезилит №2, 130  
 Кремневодород, 270  
 Кремнезём, 91  
 Кремнийфториды, 270  
 Криолит, 283, 284, 301, 302  
 Кристаллический фиолетовый, 323  
 Критический диаметр, 18  
 Кровяная соль, 28  
 Крупнозернистого дымного порох №3, 33  
 Ксилик, 61, 63, 122, 123, 145-147  
 Ксилиловое масло, 145, 147  
 Ксилоидин, 116
- Л
- Лабрит, 53  
 Лактоза, 20, 22, 39, 44, 298, 304, 305, 321-323  
 Лигнамит, 57, 58  
 Лиддит, 120, 121  
 Лития карбонат, 293, 299  
 Литой термит, 261  
 Литофрактор, 29, 36, 95, 96  
 ЛПВВ-9, 159, 161  
 Люминофоры, 292
- М
- Магнезит, 91  
 Магниевые опилки, 20, 242, 259, 282, 284, 285, 297, 298, 302, 305, 313, 314, 321, 322  
 Магниевый термит, 315  
 Магний, 22, 259, 281, 295, 327, 328  
 Магнийдиалканы, 274  
 Магния пероксид, 328  
 Магния перхлорат, 44  
 Макарит, 36, 123, 139  
 Малахит, 308, 311  
 D-Маннита гексанитрат, 84  
 Марганца диоксид, 39, 259, 283, 285, 326-328  
 Марганцевый ангидрид, 247  
 Марганцовка, 245  
 Мартинит, 101, 140  
 Масло кастровое, 282  
 Мастикс, 297, 298

- Меганит, 98  
 Меди оксид, 259  
 Меди (II) ацетат осн., 308  
 Меди (II) оксалат, 308  
 Меди (II) роданид, 308  
 Меди (II) сульфид, 308  
 Меди (II) хлороксид, 308  
 Медная лазурь, 309  
 Медно-аммиачный реактив Швейцера, 177  
 Медно-аммонийный нитрат, 177  
 Медный блеск, 309  
 Мел, 91, 92, 299, 326, 327  
 Мелинит, 14, 18, 120-122, 145, 146  
 Мелкозернистый дымный порох №1, 33  
 Метаборан, 271  
 Метамит, 52  
 Метанит-1, 67  
 Метиламина нитрат, 69  
 Метиламиноантрохинон, 321  
 2-Метил-4,6-динитрофенол, 130  
 Метиленовый голубой, 323  
 Метиленовый синий, 323  
 Метилнитрат, 81, 82  
 N-Метил-N-2,4,6-тетранитроанилин, 150  
 Метилникрат, 128  
 Метилникрилнитрамин, 150  
 Метилфиолет, 323  
 Минный дымный порох спец. №1, 32  
 Митральезы, 331  
 ММАН, 165, 166, 167, 186  
 Молибденовая кислота, 250, 285  
 Молочный сахар, 306  
 Моногидрат 4-гуанил-1-тетразолил-тетразена, 198  
 Монометиламина нитрат, 165, 166, 186  
 Мононитробензол, 169  
 Мононитрокрахмал, 117  
 Мононитроксилол, 146, 169  
 Мононитронафталин, 60, 122, 123, 156  
 Мононитротолуол, 123, 135, 140  
 Моносилан, 270  
 Морской огонь, 251  
 Мортиры, 28  
 Мочевина, 51  
 Мрамор, 299
- Мускус искусственный, 148  
 Мускус кипольный, 148
- Н
- Наголит, 53  
 Надоксибензойная кислота, 239  
 Надперекись калия, 275  
 Надуксусная кислота, 239  
 Напалм, 253-255, 259  
 Натрий, 276  
 Натрия нитрат, 28, 29, 44, 50, 58-60, 67, 69, 91, 92, 97, 106, 123, 283, 285, 302  
 Натрия нитрит, 69  
 Натрия оксалат, 302, 312  
 Натрия пероксид, 242  
 Натрия тиосульфат, 242  
 Натрия формиат, 67  
 Натрия хлорат, 39, 318  
 Наурит, 53  
 Нафталин, 22, 50, 314, 318, 321  
 Нафталит 1c bis, 60  
 Нафталиты, 60, 62  
 Нафтениты, 52  
 Нафтенит А-4, 53  
 Нафтенит В-2, 53  
 Нафтенит Г-1, 53  
 α-Нафтол, 321  
 Недротога, 181  
 Незамерзающие динамиты, 80, 81, 101  
 Непредельный гидрид кремния, 270  
 Нефть, 39, 258  
 Никегран, 52  
 Нилит, 52  
 Ниперит, 85  
 Ниссера порох, 40  
 Нитраммонит, 64  
 Нитрамон, 53  
 Нитранилид, 155  
 Нитрат-0, 60  
 Нитрат 0a, 60, 64  
 Нитрат 0b, 60, 64  
 Нитрат 31R, 61, 64  
 Нитрат 40R, 61  
 Нитрат №5, 60  
 Нитрат свинца, 36  
 Нитрат фуэл, 52  
 Нитрат целлюлозы, 101

- Нитрат бария, 36, 282, 303  
 Нитрат гидроксиламина, 186  
 Нитрат гуанидина, 189, 190, 192  
 Нитрат мочевины, 193  
 Нитрат свинца, 313  
 Нитрезин, 119  
 Нитрекс, 52, 71  
 Нитрид золота, 180  
 Нитрид ртути, 179  
 Нитрид серы, 181  
 Нитрид серебра, 179  
 Нитринал, 87  
 Нитрит аммония, 68, 69  
 Нитроамон, 51  
 N-Нитроанилин, 155  
*n*-Нитроанилин, 322  
 Нитробензол, 39, 106, 110, 112, 141,  
     142  
 3-Нитробензолдиазония перхлорат, 197  
*m*-Нитробензолдиазония перхлорат,  
     197  
 Нитрогликоль, 15, 78, 79, 115  
 Нитроглицерин, 8, 14, 15, 21, 22, 23, 24,  
     58, 72-79, 88-95, 99, 100, 106, 112,  
     230  
 Нитроглицериновый порох, 112  
 Нитрогуанидин, 189, 190, 192  
 Нитродигликоль, 15, 22, 80, 101, 112  
 Нитрозогуанидин, 189, 192  
 N-Нитрозодиметиламин, 188  
 4-Нитрозо-N,N-диметиланилин, 155  
 4-Нитрозо-N,N-диэтиланилин, 155  
 Нитроклетчатка, 59, 101-105, 107-109,  
     115  
 Нитрокрахмал, 106, 118, 119  
 Нитроксидолы, 145  
 Нитрол, 52, 53  
 Нитролеум, 72, 73  
 Нитромальтоза, 119  
 Нитроманнит, 84  
 Нитрометан, 15, 168, 169  
 Нитрометановые ВВ, 169  
 Нитромочевина, 189, 192, 193  
 1-Нитронафталин, 156  
 2-Нитронафталин, 156  
 $\alpha$ -Нитронафталин, 156  
 $\beta$ -Нитронафталин, 156  
 Нитронафталины, 39, 42, 59, 156, 157  
 Нитронг, 73  
 Нитрония перхлорат, 45  
 Нитропарафиновые ВВ, 169  
 Нитропел, 137  
 Нитропентон, 87  
 1-Нитропропан, 173  
 2-Нитропропан, 173  
 Нитросахароза, 119  
 Нитротол, 134  
 Нитротолуол, 67  
 4-Нитрофенилдиазония тетрафтор-  
     борат, 197  
 Нитроформ, 169, 171  
 Нитроцеллюлоза, 58, 67, 97, 103, 104  
 Нитроэтан, 173  
 HMX, 162  
 Нобелит, 52  
 Нормальный кизельгур-динамит, 90,  
     95, 100
- О
- ON<sub>1</sub>/41, 39, 156  
 ON<sub>1</sub>/60 bis, 39  
 ON<sub>10</sub>, 44  
 ON<sub>11</sub>, 44, 158  
 ON<sub>12</sub>, 44  
 ON<sub>13</sub>, 44, 158  
 ON<sub>2</sub>, 42, 156  
 ON<sub>3</sub>, 39, 42, 142, 244  
 ON<sub>4</sub>, 39  
 ON<sub>5</sub>, 39, 42  
 ON<sub>6b</sub>, 39  
 ON<sub>6c</sub>, 39  
 ON<sub>6a</sub>, 39  
 ON<sub>7</sub>, 39  
 ON<sub>8</sub>, 39, 42  
 ON<sub>9</sub>, 44, 45  
 Огнемёты, 255  
 Огненный нож, 289  
 Озобензол, 220  
 Озоликвиты, 219  
 Озон, 219, 220, 247  
 Озониды, 220, 231  
 Озонид аммония, 220  
 Окись углерода, 229  
 Окись хлора, 222  
 Оксалат натрия, 212, 312

- Оксалат серебра, 212  
Оксалаты, 212, 228  
Оксиацетиленид калия, 230  
Оксид рутения, 250  
Оксиды хлора, 222  
Оксиликвты, 216, 217  
Оксилиты, 242  
Оксонит, 122, 169, 174  
Октоген, 14, 15, 20, 85, 162, 164  
Октол, 164  
Олифа, 282, 283, 305, 314  
Опыт Филона, 218  
Органические азиды, 207  
Осветительные составы, 281, 282, 284, 287, 336  
Основание Миллона, 178  
Остравит EQ69, 67  
Отечественные граммониты, 66  
Офорит, 262, 285, 336
- П
- Паксит, 64  
Палеин, 98  
Панкластит №1, 169  
Панкластиты, 175, 176  
Паратонер, 321, 323  
Парафин, 22, 39, 44, 50, 61, 91, 105, 282, 305, 313, 321, 322  
Паудер, 61, 64  
ПВВ-4, 159, 161  
ПВВ-5, 159, 161  
Пелетол, 137  
Пентагидроциены, 200  
Пентанитроглюкоза, 119  
Пентагидрокрахмал, 118  
Пентаглазиротетранитрат, 85  
Пентолит, 61, 64, 87, 137  
Пентрит, 85  
Первичные взрывчатые вещества, 14  
Пергидрит, 233  
Перекиси, 230-232, 237, 240-243  
Перекись ацетона, 233  
Перекись бензоила, 237  
Перекись водорода, 219, 240  
Перекись марганца, 244  
Перекись свинца, 325  
Перепрессовка, 18
- Перйодат аммония, 46, 47  
Перкарбонат натрия, 233  
Перманганат аммония, 247  
Перманганат калия, 245  
Перманганат-глицериновый запал, 332  
Пермон, 52  
Пермон-1, 53  
Пермоналы, 65, 139  
Пермонекс, 52  
Пермониты, 43  
Пермуравынная кислота, 238  
Перник, 64, 139  
Пероксибензойная кислота, 239  
Пероксид ацетона, 233  
Пероксид ацетила, 239  
Пероксид бензоила, 238  
Пероксид водорода, 240  
Пероксид 2,4-дихлорбензоила, 239  
Пероксид кадмия, 243  
Пероксид ртути, 243  
Пероксид фталоила, 239  
Пероксид хрома (VI), 243  
Пероксид цинка, 243  
Пероксил янтарного ангидрида, 238  
Пероксид натрия, 241, 242  
Пероксиды, 9, 19, 230, 232, 240  
Пероксикусусная кислота, 239  
Пероксохромат (Cr V) аммония, 243  
Пероксохромат (Cr VI) аммония, 243  
Пероксохромат (Cr V) калия, 243  
Пероксохромат (Cr VI) калия, 243  
Пероксохромат (Cr VI) талия, 243  
Персоль, 233  
Персульфат свинца, 328  
Перкукусусная кислота, 239  
Перхлорат гидразина, 45  
Перхлорат кремния, 46  
Перхлорат магния, 45  
Перхлорат серебра, 46  
Перхлорат хромила, 46  
Перхлоратные шеддиты, 44  
Перхлоратные ВВ, 44, 45  
Перхлорат нитрозила, 45  
Перхлораты нитрония, 45  
Перхлориламин, 184  
Петролит, 36, 94  
ПЖВ-20, 67  
Пиконитрат аммония, 124

- Пикрамид, 144, 150, 151, 155  
 Пикраминовая кислота, 128  
 Пикрат аммония, 124  
 Пикрат гуанидина, 125  
 Пикрат свинца, 125  
 Пикрат калия, 123-126, 340  
 Пикраты, 127  
 Пикрилгидразин, 155, 189  
 Пикринит, 120, 121  
 Пикриновая кислота, 18, 119-126, 169  
 Пикриново-аммиачный порох, 126  
 Пирогель, 254  
 Пиродуалиты, 43  
 Пироколладий, 104, 109, 110  
 Пироксилин, 8, 20, 21, 78, 80, 101, 103-  
     109, 112, 114, 115  
 Пироксилиновый порох, 36, 105-107,  
     109, 114, 143  
 Пироксилиновые пороха R, S, M, 105  
 Пироксилиновый огнепровод, 335  
 Пироксин, 104  
 Пиролюзит, 244  
 Пиропон, 29, 35  
 Пиротехника, 6  
 Пирофор N, 196  
 Пирофорный кобальт, 278  
 Пирофорное железо, 277  
 Пирофорные металлы, 277  
 Пирофорный свинец, 277  
 Пластид, 159  
 Пластиковая взрывчатка С-4, 160  
 Пластиковая хлоратная взрывчатка, 41  
 Пластит, 159, 161, 162  
 Пластит-4, 159  
 Пластичные динамиты, 100  
 Пластичные ВВ, 159, 160, 171  
 Пластовые ВВ, 58  
 Пластовые динамиты, 100  
 Пластовый гризунафталит, 60  
 Пластоменит, 115  
 Пломбит, 139  
 Плюмбит, 139  
 Повергел, 71  
 Подрывной порох ЕТ, 32  
 Полар-Айкс, 67  
 Полимерный пероксид этилидена, 232  
 Полимерные пероксиды, 232  
 Полинитропроизводные  
     триметилбензола, 147  
 Полисиланы, 270  
 Полисилен, 270  
 Польские аммониты №2, 140  
 Поля порох, 40  
 Порофор ДВ, 198  
 Порох Абеля англ. минный, 28  
 Порох бездымный марок «Д» и  
     «АМ», 111  
 Порох белый, 29  
 Порох Бергло, 28, 31  
 Порох Бертолле, 38  
 Порох Брюжера, 122, 125  
 Порох бурый призматический, 33  
 Порох Вриля, 40  
 Порох Въеля, 107  
 Порох Гана, 40  
 Порох Гаффенеггера, 40  
 Порох Горсли, 40  
 Порох Дебу, 28  
 Порох Дезиньоля пушечный, 122, 125  
 Порох Дезиньоля ружейный, 122, 125  
 Порох д'Ожанда, 38, 41, 228  
 Порох зелёный, 122, 125  
 Порох Каннеля, 44  
 Порох Келлоу, 43, 44  
 Порох Кнаффеля, 40  
 Порох Коссиньи, 38  
 Порох коллоксилиновый, 111  
 Порох ксилоидиновый США, 106  
 Порох Кюна, 29, 35  
 Порох Марка Грека, 28  
 Порох Мелло, 40  
 Порох Монroe, 143  
 Порох Ниссера, 40  
 Порох Нобеля, 44  
 Порох охотничий S фр., 105  
 Порох охотничий J фр., 105  
 Порох охотничий І фр., 105  
 Порох охотничий М фр., 105  
 Порох Пауэлла, 43, 44  
 Порох Пеймайера, 29, 34  
 Порох пироколладиевый «типа Т», 109  
 Порох пироксилиновый R фр., 105  
 Порох Поля, 40  
 Порох Рюденберга скальн., 28, 34, 35  
 Порох Сарро, 28

- Порох Смита, 40  
 Порох "Сокол", 116  
 Порох Тюрпена, 41  
 Порох Фавье, 60, 62  
 Порох Фонтена, 123, 126  
 Порох Чельцова, 126  
 Порох Шарпа, 40  
 Порох Шварца, 28, 35  
 Порох Щульца, 105  
 Порох Эдгарда, 40  
 Пороховая мякоть, 16, 20, 32, 34, 283,  
     321, 322  
 Пороховые динамиты, 36, 94  
 Порошкообразные аммониты, 65  
 Порофор ДВ, 198  
 Потентит, 105  
 Предохранительные аммониты, 68  
 Предохранительные ВВ, 35, 45, 59, 67,  
     158  
 Приллит, 52  
 Производные оксиацетилена, 230  
 Прометей, 39, 42, 142, 244  
 Простейшие ВВ, 49, 52 .
- Р
- Ранданит, 91  
 Растворимый пироксилин, 78  
 Реактив Несслера, 178  
 Реальгар, 9, 22, 313, 323, 327  
 Рексит, 98  
 Рендрок, 95  
 Реогели, 71  
 Реолит, 69, 71  
 Реомекс А, 69, 71  
 Ржаная мука, 58, 59, 91, 97  
 Робурит, 63, 64, 67, 143  
 Родамин Б, 321-323  
 Роданил ртути (II), 212, 213  
 Роданид гуанидина, 191  
 Роданистая ртуть, 213  
 Ромиты, 52  
 Ртуть гремучая, 337  
 Рудничный динамит, 96  
 Рэкарок, 42, 141  
 Рюденберга порох, 34, 35
- С
- С-3, 159, 161  
 С-4, 123, 159, 161, 162  
 С-5, 159, 161  
 Сажа, 29, 38, 298  
 Саксифрагин, 29, 36  
 Сахарный динамит, 94  
 Сахароза, 29, 38, 39, 44, 91, 189, 321-  
     323, 327  
 Светонакопитель, 292  
 Свинца оксид, 259  
 Свинца азид, 337  
 Свинца диоксид, 322, 326  
 Свинца нитрат, 123  
 Свинца персульфат, 326  
 Свинца стифнат, 337  
 Свинца фторид, 259  
 Свинца хлорид, 308  
 Свинцовый сахар, 278  
 Свинцовый сурик, 313, 327  
 Сгущённое нефтяное масло, 253  
 Себастин, 95  
 Сегнетова соль, 28  
 Секурит, 64, 67  
 Секурофор, 59  
 Селитр, 52  
 Серпа, 20, 22, 27-29, 32, 38, 44, 50, 61,  
     91, 242, 258, 259, 264, 282, 293, 297,  
     298, 299, 302, 304, 305, 308, 311, 313,  
     318, 321, 322, 326, 327  
 Серанин, 95  
 Сернистый азот, 180  
 Сесквисульфид фосфора, 269, 328  
 Сигнальные составы, 297, 299, 302,  
     304, 308, 311-313  
 Силаны, 257, 269, 271  
 Силикощавелевая кислота, 270  
 Синильная кислота, 227  
 Синтезит 18, 67, 139  
 Синъя, 69  
 Скалинит, 67, 139  
 Скальный аммонит №1, 65  
 Скальный аммонал №3, 65  
 Скальный гризунафтальит roche, 60  
 Скальный гризунит lb roche, 157  
 Скальный толамит, 140  
 Скипидар, 39, 258

Скорость детонации, 14, 15, 55, 118, 138, 146, 168, 172  
 Сларан, 71  
 Сларрity, 71  
 Слары, 71  
 Смесь Ершова, 319  
 Смесь Горбова, 319  
 Смесь ТГ, 137  
 Смесь Бергера, 319  
 Смесь Матюкевича, 38, 40, 332  
 Смесь Рэя, 246, 262, 336  
 Смита порох, 40  
 Современный бездымный порох, 116  
 Сода, 91, 92, 97, 106, 318  
 Солетрол, 52, 53  
 Соли диазония, 196  
 Соляровое масло, 53  
 Состав Фавье №3, 123  
 Состав №1b, 60  
 Состав "В", 137  
 Состав Вилселя, 283  
 Состав Погребнякова, 283  
 Состав Шлада, 282  
 Составы капсюлей-детонаторов, 337  
 Составы Фавье, 60, 156  
 Составы цветного дыма, 321  
 Составы Циалова, 315  
 Спички Бертолле, 40  
 Стеарин, 61, 298, 308  
 Стифнат свинца, 14, 132, 336  
 Стифнат натрия, 131  
 Стифниновая кислота, 131, 132  
 Стопин, 335  
 Стронция карбонат, 293, 298, 311, 312  
 Стронция нитрат, 282, 283, 285, 297, 298, 314  
 Стронция оксалат, 20, 298, 311, 312  
 Стронция пероксид, 314  
 Стронция сульфат, 302  
 Студенистый англ. динамит №1, 97  
 Субнитрид углерода, 227  
 Судан I, 322, 323  
 Судан IV, 323  
 Сульфид (III) сурьмы, 283  
 Сульфид калия, 279  
 Сульфурилазид, 206  
 Супраминовый коричн., 322  
 Сурик железный, 258, 259

Сурьма, 28, 298, 313  
 Сурьмы (III) сульфид, 20, 258, 297, 298, . . .  
     321, 322, 326, 327  
 Сустак, 73

## Т

T-19, 68  
 Талия перхлорат, 305  
 Талия хлорат, 305  
 TATB, 151  
 Твёрдый керосин, 253  
 Твёрдая нефть, 253  
 Температура вспышки, 20  
 Темприл, 52  
 Тенерес, 14, 131, 132, 337  
 Тепловой импульс, 19  
 Термит, 21, 257, 262, 315, 336  
 Тёроочные составы, 330  
 Тетраборан, 271  
 Тетрагидроборат алюминия, 272  
 Тетразен, 14, 198-200, 337  
 Тетразид кремния, 206, 270  
 Тетраметилендипероксидкарбамид,  
     236  
 Тетраминокупроитрат, 177  
 Тетранитроанилин, 151, 152  
 1,3,4,5-Тетранитробензол, 144  
 Тетранитродифенилмочевина, 154  
 Тетранитрокрахмал, 118  
 Тетранитрометан, 169-172  
 1,2,5,8-Тетранитроафталин, 158  
 1,3,5,8-Тетранитроафталин, 158  
 1,3,6,8-Тетранитроафталин, 158  
 Тетранитроафталины, 158  
 Тетранитропентазиритрит, 85, 87  
 Тетранитротолуол, 139  
 2,3,4,6-Тетранитрофенол, 127  
 Тетранитроэритрит, 84  
 Тетраоксиды, 231  
 Тетрапероксомолибдат калия, 244  
 Тетрапероксомолибдат натрия, 244  
 Тетрапероксомолибденовая кислота,  
     244  
 Тетрафторгидразин, 188  
 Тетрахлорид кремния, 317  
 Тетрахлорид титана, 317  
 Тетрахлорид свинца, 205

- Тетрахлорид олова, 317  
Тетрахлорметан, 318  
Тетрил, 14, 20, 58, 59, 63, 123, 148, 150, 169, 189, 337  
Тефлон, 259  
Тефлоново-магниевый термит, 263  
Технический углерод, 9  
Технологически стойкий пироксилин, 102  
Тиокарботиазид, 207  
Тионилазид, 206  
Тионин голубой, 323  
Тиосульфат свинца, 328  
Тиоцианат ртути (II), 213  
Тиоциановокислая ртуть, 213  
Титанит, 95  
ТМДД, 236  
ТНА, 151  
ТНТ, 134  
Товекс, 71  
Тол, 134  
Толамит, 58, 140  
Толил, 134  
Тонит, 105  
Топливное ВВ, 41  
Т-паудер, 61, 64  
Трассирующие составы, 314  
Трепел, 92  
Трёхокись хлора, 223  
Трёхфтористый хлор, 223  
Триазены, 198  
Триазобензол, 207  
Триалкилбораны, 271, 272  
Триамминхромтетроксид, 243  
Триболовинесценция, 294  
Трийодид азота, 181  
Трикальция дифосфид, 269  
Триметилалюминий, 273  
Триметилборан, 272  
Триметилвисмут, 274  
Триметилсульфид, 273  
Тринафталиты, 60, 157  
Тринафталит №1c bis, 157  
Тринафтиты 3, 60  
Тринит, 134  
Тринитрат целлюлозы, 104  
Тринитрин, 73  
2,4,6-Тринитроанизол, 128  
2,4,6-Тринитроанилин, 150, 151  
Тринитроацетонитрил, 173, 228  
2,4,6-Тринитробензойная кислота, 141  
сими-Тринитробензойная кислота, 141  
сими-Тринитробензол, 144  
несими-Тринитробензол, 144  
ряд-Тринитробензол, 144  
1,2,3-Тринитробензол, 144  
1,3,5-Тринитробензол, 143, 144  
1,2,4-Тринитробензол, 144  
1,3,5-Тринитрогексагидро-1,3,5-триазин, 159  
4,5,6-Тринитрогемимеллитол, 147  
Тринитроглициерин, 72, 73  
2,4,6-Тринитро-1,3-диметил-5-прем-бутилbenзол, 148  
2,3,5-Тринитроксиол, 147  
2,4,6-Тринитроксиол, 145, 147  
Тринитрокрезол, 122  
2,4,6-Тринитро- $\mu$ -крезол, 130  
Тринитролонг, 73  
2,4,6-Тринитромезитилен, 148  
Тринитрометан, 171  
1,3,5-Тринитрофталинил, 158  
1,3,8-Тринитрофталинил, 158  
Тринитрофталины, 44, 60, 123, 157, 158  
2,4,6-Тринитрорезорцин, 132  
Тринитрорезорцин, 189, 190  
Тринитротолуол, 22, 23, 39, 44, 58, 59, 106, 122, 133, 134, 139  
2,4,6-Тринитро-3-прем-бутилтолуол, 148  
2,4,6-Тринитротриаминоbenзол, 151  
2,4,5-Тринитротолуол, 134  
2,3,4-Тринитротолуол, 134  
2,4,6-Тринитро-1,3,5-триметилbenзол, 148  
4,5,6-Тринитро-1,2,3-триметилbenзол, 147  
2,4,6-Тринитрофенилгидразин, 155  
2,4,6-Тринитрофенилдиамин, 151  
2,4,6-Тринитрофенилметилнитрамин, 150  
2,3,6-Тринитрофенол, 127  
2,4,5-Тринитрофенол, 127  
2,4,6-Тринитрофенол, 120  
Тринитрофенолы, 127

Тринитрофлороглюцин, 133  
 1,3,5-Тринитро-2-хлорбензол, 144  
 1,2,4-Тринитро-5-хлорбензол, 144  
 Тринитроэтаннитрил, 173, 228  
 Триоксиды, 231  
 Трироданид неорганического бензола, 272  
 1,3,5-Трироданидтриборингриимин, 272  
 Три-тринал, 123, 158  
 Трифенилборан, 271, 272  
 Трифенилметилнатрий, 274  
 Трихлорид азота, 184  
 Трициклоакетонпероксид, 232, 233  
 Триэтилалюминий, 273  
 Триэтилборан, 272  
 Триэтилсульфурная кислота, 273  
 Трогелы, 71  
 Тройная смесь МТХ, 146  
 Тротил, 8, 14, 15, 18-21, 52, 60-69, 127, 128, 133-141, 145, 146, 150, 158, 159, 168-170, 188, 224  
 Тротилаты, 136  
 Тротиловое масло, 135  
 Тротиловый эквивалент, 18  
 ТЦАП, 232-234  
 ТЭН, 14, 15, 20, 59, 65, 84-88, 162, 337, 367

## У

Углениты, 35, 68, 80, 101  
 Угленит 12ЦБ, 35  
 Угленит Э-6, 15  
 Уголь древесный, 20, 28, 29, 32, 38, 44, 50, 51, 53, 58, 67, 91, 92, 97, 106, 122, 189, 258, 285, 297, 298, 302, 305, 313, 318, 321, 322, 326, 327  
 Угольное ВВ 7bis, 67  
 Ударный белый порох, 208  
 Уротропин, 52

## Ф

Фалернское вино, 256  
 Фараоновы змеи, 207, 212, 249  
 Фенилазоимид, 207

Фениллитий, 274  
 Фенилнатрий, 274  
 Фенилнитрамин, 155  
 Ферролит, 52  
 Ферросилиций, 283  
 Ферротермит, 257  
 Филита, 112  
 Фламмивор, 59  
 Флюoresцентные составы, 293  
 Формиат натрия, 51  
 Форситы, 57  
 Фосфид кальция, 269.  
 Фосфин, 267- 269, 271  
 Фосфор белый, 326  
 Фосфор красный, 326, 327  
 Фосфор Ленарада, 293  
 Фосфоресцирующие составы, 292  
 Фосфорный термит, 263  
 Фотовспышка, 284  
 Фотоосветительные составы, 284  
 Фотосмеси, 284  
 Французский аммоний, 57  
 Французский охотничий порох R, S и M, 36  
 Французский охотничий порох J, 106  
 Фрикционные смеси, 330  
 Фтор, 206, 220, 244  
 Фторазид, 206  
 Фторидные термиты, 263  
 Фториды хлора, 223  
 Фторимин, 184  
 Фтористый тиофосфорил, 269  
 Фторперхлорат, 46  
 Фугасное действие, 17  
 Фульмикотон, 104  
 Фульминат ртути, 207, 209

## Х

Хабластит, 69, 71  
 Халькозин, 9, 309  
 Хемилюминесценция, 267  
 Хлоразид, 206  
 Хлорамины, 184  
 Хлорат аммония, 26, 43  
 Хлорат бария, 281, 304  
 Хлорат тетрагамина меди (II), 177  
 Хлоратит-3, 16, 39, 41

Хлоратные пороха, 40  
 Хлоратный порох рэкарок, 141  
 Хлоратных порох Тюрпена, 244  
 Хлорацетилен, 227  
 Хлординитробензол, 61  
 Хлоримид *n*-хинона, 184  
 Хлористый азот, 183, 184  
 Хлористый пикрил, 144  
 Хлористый этинил, 227  
 Хлорит свинца, 46, 47  
 Хлорит серебра, 46  
 Хлорная кислота, 46  
 Хлорноватая кислота, 43  
 Хлорный ангидрид, 223  
 Хлорперхлорат, 46  
 Хлортриоксид, 223  
 Хризоидин, 322, 323  
 Хрома (III) оксид, 259  
 Хрома (VI) ангидрид, 259  
 Хрома триоксид, 248  
 Хромилазид, 206  
 Хромовый ангидрид, 248  
 Хромпик, 248, 261, 329

## Ц

12-ЦБ, 68  
 Целлюлозные динамиты, 94  
 Целофор ДАВ, 198  
 Центрилиты, 26, 111, 115  
 Циан, 228  
 Цианид никеля, 228  
 Цианиды, 228  
 Циановокислая ртуть, 209  
 Циановокислое серебро, 211  
 Циануразид, 206  
 1,3,5-Циклогексантрионтриоксим, 187  
 Циклодиазометан, 196  
 Циклонит, 159  
 Циклотетраметилентетраграмин, 162  
 Циклотриметилентринитрамин, 159  
 Циклотриметилентринитрозоамин, 165  
 Цинк 9, 51, 55, 242, 289, 295, 327  
 Цинка стеарат, 314  
 Цинка сульфид, 293  
 Цинково-йодная смесь, 290  
 Цирконий, 283, 285  
 Циркония гидрид, 285

ЦТМТНА, 165, 166

## Ч

Чёрный динамит, 94  
 Чёрный порох, 27, 33, 94

## Ш

Шарпа порох, 40  
 Шведские спички, 323, 329  
 Шеддит О№4, 16  
 Шеддиты, 39, 42, 44, 156  
 Шеллак, 9, 16, 20, 21, 282-284, 296-298,  
     302, 304, 305, 313-316, 327  
 Шимозе, 120, 121  
 Шимозид, 120, 121  
 Шнейдерит, 60-62, 157  
 Шоколадный порох, 111  
 Шоколадный уголь, 33

## Щ

Щавелевокислое серебро, 212

## Э

Э-6, 35, 68  
 ЭВВ-11, 159, 161  
 ЭДНА, 194, 195  
 Экразид, 130  
 Электролитическая сурьма, 278  
 Эмуланы, 71  
 Эмулиты, 71, 72  
 Эмульсионные ВВ, 71  
 Энергел, 52  
 Эринит, 87  
 Этилен-бис-динитроацетамид, 195  
 Этиленгликоль, 69  
 Этиленгликольдинитрат, 78  
 Этилендинитродиамин, 195  
 Этиленнитрат, 78  
 Этилнатрий, 274  
 Этилнитрат, 81, 83  
 Этна-порох, 95

## Ю

Юнижекс, 67, 140

## Оглавление

Совершенно секретно. Юстас Алексу: информация к размышлению .....	3
К читателю .....	4
Давайте договоримся .....	5
Советы бывалого .....	5
Часть I. Опасное знакомство .....	6
Глава 1. Позвольте представиться .....	6
1.1. Техника огня.....	6
1.2. Начиём сначала .....	8
1.3. Сделайте умное лицо .....	10
1.4. Что бы это значило? .....	13
1.5. Кто не спрятался – я не виноват .....	19
1.6. Храните деньги в сберегательной кассе .....	24
Глава 2. Дымный двигатель прогресса.....	26
2.1. Лучше порох в пороховницах, чем дробь в ягодицах .....	26
2.2. Бертолетовый кошмар .....	37
2.3. Альтернатива – это хорошо .....	43
Глава 3. В помощь огороднику .....	47
3.1. Удобрение против сорняков.....	47
3.2. Взрывчатка из воды.....	69
Глава 4. Динамит – это звучит гордо .....	72
4.1. Дело не в шляпе.....	72
4.2. Крутые заменители тосола .....	78
4.3. Манна небесная для военных целей .....	83
4.4. Осторожно, ТЭН .....	84
4.5. Как русскую рулетку занесло в Швецию .....	88
Глава 5. Но никого не может ои согреть .....	101
5.1. В поисках искусственного щёлка.....	101
5.2. Приручение пироксилинового зверя.....	104
5.3. Порох, который не дымит.....	107
5.4. Взрывчатый кисель .....	116
Глава 6. Ароматические громовержцы .....	119
6.1. В плenу опасных заблуждений.....	119

6.2. Сомнительная репутация .....	133
6.3. Дьявольское зелье с запахом миндаля .....	141
6.4. Подождите. Это не всё .....	145
6.5. Счастливчик Мартенс .....	148
6.6. Конденсированный истребитель моли .....	156
Глава 7. В работе всё та же нитро-группа .....	159
7.1. Из сухого спирта – сухую взрывчатку .....	159
7.2. Воскрешение парафиновых мертвецов .....	167
Глава 8. Проще некуда. Жидкие ВВ .....	174
8.1. Тот самый Ширенгель .....	174
8.2. С подачи Тюрпена .....	175
Глава 9. Гремучие соли Аммиона .....	176
9.1. По следам серебряного зеркала .....	176
9.2. Вот так «тяжёлые нитриды» .....	179
9.3. Жизнь моя, иль ты приснилась мне .....	180
9.4. Недотрога с патологическим чувством юмора .....	181
9.5. Он выглядит так безобидно .....	184
Глава 10. Эка невидаль Ваши гидразины .....	187
10.1. У нас ещё в запасе 14 минут .....	187
10.2. Азопроизводные для продвинутых .....	196
11.2. От фараоновых змей до ртутных детонаторов .....	207
Глава 12. Грозный, но очень лёгкий .....	214
12.1. Воздушный извозчик .....	214
12.2. Гуманист в поисках работы .....	216
12.3. Сжигающий воду .....	220
12.4. Сварщик с характером .....	224
12.5. Хранитель вечного молчания .....	227
12.6. Взрывной угар .....	229
Глава 13. Секретное оружие блондинок .....	230
Глава 14. Химическая магия .....	244
Глава 15. В гостях у Мефистофеля .....	250
15.1. Вот они пожарища к небу поднялись .....	250
15.2. Знакомьтесь, терmit .....	257

15.3. Светоносец .....	265
15.4. Ох, уж эти силаны .....	269
15.5. В погоне за боранами .....	271
15.6. Металлорганические зажигалки.....	272
15.7. Первую группу кому зря не присваивают.....	274
15.8. Эти пирофоры какие-то ненормальные .....	277
<b>Глава 16. Спрессованный свет.....</b>	<b>280</b>
16.1. Светить, и никаких гвоздей .....	280
16.2. Серость ослепляет темноту .....	2844
16.3. Любимый металл фотографов.....	2877
<b>Глава 17. Цветовые вариации на тему .....</b>	<b>290</b>
17.1. И в серости есть свои оттенки .....	29090
17.2. Красный свет – проезда нет.....	29696
17.3. Пылают листья жёлтыми кострами .....	300
17.4. Города зелёные в голубой дали.....	303
17.5. Спит земля в сиянье голубом.....	307
17.6. Синтетическая палитра .....	310
17.7. Когда всем всё фиолетово .....	311
17.8. Оранжевое небо, оранжевый верблюд .....	312
17.9. Сошёлся клином белый свет.....	312
17.10. Проявители полёта.....	314
<b>Глава 18. А я еду за туманом .....</b>	<b>316</b>
18.1. Сквозь туман кремнистый путь блестит.....	316
18.2. Сиреневый туман над нами проплывает .....	320
<b>Глава 19. Даёшь безопасные шведские спички в каждую шведскую семью! .....</b>	<b>323</b>
<b>Глава 20. Абдула, поджигай! .....</b>	<b>330</b>
<b>Глава 21. Сильные ухом .....</b>	<b>337</b>
<b>Предметный указатель .....</b>	<b>341</b>
<b>Оглавление.....</b>	<b>358</b>

А.В. Чувурин

# ЗАНИМАТЕЛЬНАЯ ПИРОТЕХНИКА

ЧАСТЬ 1

ОПАСНОЕ  
ЗНАКОМСТВО





Если Вы держите в руках эту книгу, то наверняка с детства испытывали трепетное уважение к спичкам, кострам и фейерверкам.

Если же Вам в своё время не довелось сделать магниевую вспышку из крючка со школьной раздевалки, а тем более запустить ракету на фотоплёнке или хотя бы консервную банку с помощью карбида, я подскажу, как воплотить Ваши нереализованные желания, но только так, чтобы от Вашего усердия никто не пострадал.

Несмотря на пикантность затронутой темы, книга не включает материалы ограниченного доступа. Она содержит подробное описание около двух тысяч проверенных пиротехнических составов и индивидуальных веществ, сотни экстремальных химических опытов и огромный арсенал пиротехнических фигур для проведения самого изысканного фейерверка.

Хочу напомнить, что Прометеи за Геростратов не отвечают. Словом, делайте все, что хотите, но так, чтобы не лишиться этой возможности.

Добро пожаловать в число ПОСВЯЩЁННЫХ, и до встречи на фейерверке!

Чуть не забыл. Если Ваши соседи купили новый мебельный гарнитур, можете подарить эту книгу их сынуле.

