

T. Tucholski.

## Analiza termiczna związków wybuchowych<sup>1)</sup>.

*Sur l'analyse thermique des matériaux explosifs*<sup>2)</sup>.

R é s u m é.

On a construit un appareil pour effectuer l'analyse thermique des matériaux explosifs. Au moyen de cet appareil on a examiné les températures des transformations et les températures initiales des explosions de quelques picrates métalliques.

Il a été constaté que:

1-0. Les picrates examinés chauffés à une certaine vitesse appropriée, présentent deux phases: dans l'une s'effectue leur deshydratation et dans la deuxième leur décomposition exothermique qui se termine par l'explosion.

2-0. Les picrates des métaux alcalins, de même que des terres alcalines présentent une certaine dépendance du poids atomique, relativement au nombre atomique de leurs cations dans le tableau périodique des éléments, et la température initiale d'explosion du picrate.

3-0. Les températures des picrates au moment préexplosif sont plus élevées que les températures initiales de leurs explosions.

*Institut de physique médicale de l'Université de Poznań.*

Manuscrit reçu le 31 octobre 1932.

---

W czasie badań nad widmami eksplozyj i detonacyj pikrynianów<sup>3)</sup> powstało pytanie, jak zachowują się te sole podczas ogrzewania do tempe-

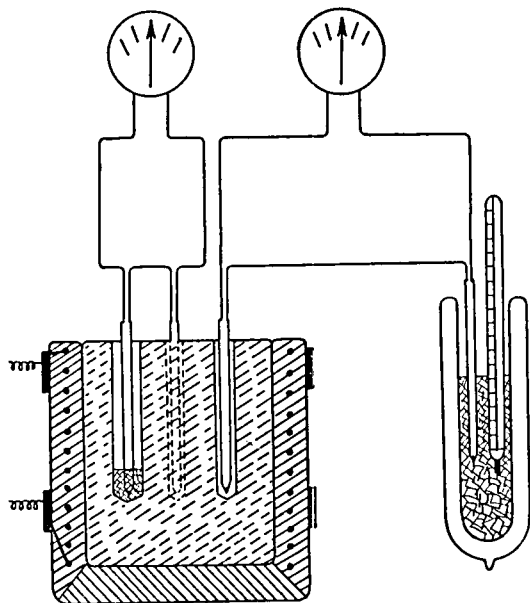
<sup>1)</sup> Travail présenté au VI Congrès des Physiciens Polonais à Varsovie, en septembre 1932.

<sup>2)</sup> Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

<sup>3)</sup> T. T u c h o l s k i, Bull. d'Acad. Pol. de Sc. et de L. (A.), 76, 1931.

ratury inicjującej ich wybuch. Wyłoniła się kwestja opracowania aparatury, wytrzymałej na wstrząsy wybuchów i pozwalającej na bezpieczne badanie pikrynianów.

Niejednokrotnie podczas ogrzewania zachodzą zmiany stanu ciał podgrzewanych, w miarę podnoszenia ich temperatur. Zmiany te, np.



Rys. 1.

topnienie, odwodnienie, przemiany alotropowe, odbywają się w pewnej stałej temperaturze. Temperatury zmian stanu wyznaczamy najczęściej różnymi termometrami rtęciowymi i oporowymi. Przy związkach wybuchowych użycie takich przyrządów nie jest wskazaniem z powodu ich inercji, konieczności używania do badań dużej ilości substancji oraz zniszczenia i strat powodowanych wybuchem. Wręcz niemożliwym jest ich stosowanie przy pikrynianach metalicznych, które niekiedy, podgrzewane do temperatury inicjującej, już w ilości 0,1 gr, jak na wa-

runki laboratoryjne, dają wcale potężne detonacje.

Opracowałem więc metodę, zbliżoną do podanej przez R. Austena<sup>1)</sup> dla badania przemian metali i stopów metalicznych. Polega ona na tem, że pomiary temperatur przemian wykonuje się w elektrycznym piecyku (rys. 1), zbudowanym z pełnego bloku miedzianego, w którym są wywiercone trzy wgłębienia.

Wgłębienia te są rozmieszczone symetrycznie względem środka pieca. W szerszym wgłębieniu umieszcza się związek wybuchowy razem z zanurzonem w nim spojeniem termopary, mierzącej temperaturę związku względem grzejącego pieca. Temperaturę pieca mierzy się drugą termoparą względem topniejącego lodu. Momenty odwodnienia pikrynianu, jego topnienia, przebieg rozkładu egzotermicznego, w takim układzie zaznaczają się mniej lub więcej silnymi prądami termoelektrycznymi termopary, umieszczonej w badanym związku. Do moich badań używałem termopary Cu-konstantan. Prądy termoelektryczne mierzyłem galvano-

<sup>1)</sup> R. Austen, Proc. Inst. of mech. Engin. 35, 1899.

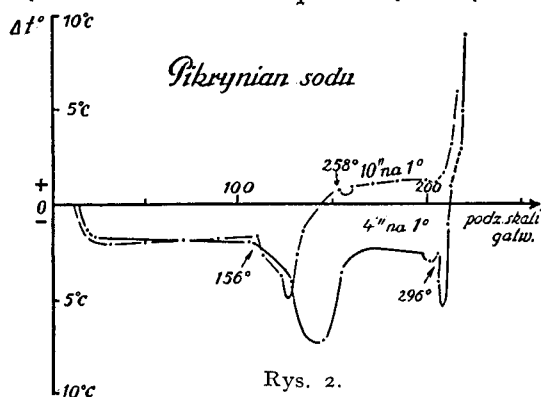
metrami lusterkowemi. Czulość pomiaru w granicy  $0^{\circ}$ — $350^{\circ}$  C wynosiła  $0,1^{\circ}$  C przy użyciu do  $0,02$  gr substancji. Piec był grzany prądem elektrycznym.

Oznaczmy teraz przez  $t_p^{\circ}$  temperaturę pieca, przez  $t_{zw}^{\circ}$  temperaturę ogrzewanego związku, wtedy:

$$\Delta t^{\circ} = t_{zw}^{\circ} - t_p^{\circ}$$

będzie oznaczało temperaturę związku względem pieca. Odcinajmy teraz na osiach rzędnych wartości  $\Delta t^{\circ}$ , a na osi odciętych  $t_p^{\circ}$ ;

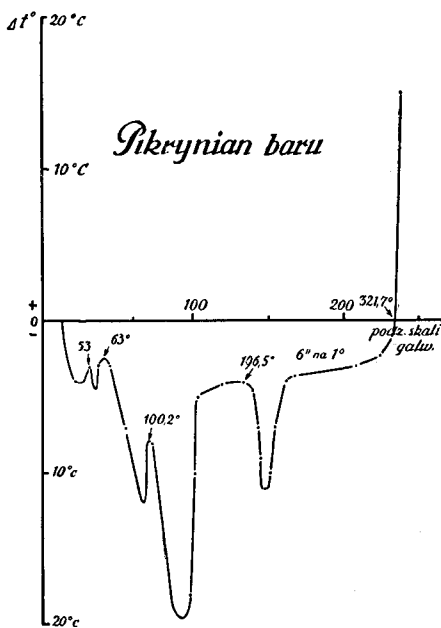
w pewnych miejscach utworzonej w ten sposób krzywej otrzymamy załamania, wskazujące na zachodzącą przemianę. Wystąpią więc załamania, odpowiadające temperaturze oddzielenia się wody krystalizacyjnej, temperaturze topnienia, temperaturze przejścia, od której



Rys. 2.

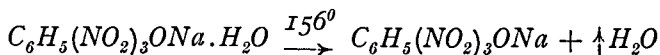
rozpoczyna się egzotermiczny rozkład pikrynianu i, wreszcie, krzywa zakończy się w miejscu, odpowiadającym temperaturze wybuchu.

Konkretnym przykładem, ilustrującym powiedziane, posłużą wyniki otrzymane tymczasowo dla pikrynianu sodu (rys. 2) i pikrynianu baru (rys. 3). Na rysunkach tych na osi odciętych oznaczam temperaturę  $t_p^{\circ}$  w podziałkach skali galvanometru, a na osi rzędnych  $\Delta t^{\circ}$  w stopniach C. Przyglądając się długokreskowej krzywej ogrzewania pikrynianu sodu widzimy, że z chwilą rozpoczęcia ogrzewania temperatura pikrynianu jest nieco niższą od temperatury pieca. Przyczyną tego jest opóźnienie w ogrzewaniu spojenia termopary, zanurzonego w pikry-



Rys. 3.

nianie, na skutek słabego przewodnictwa cieplnego pikrynianu. W temperaturze 156° C występuje załamanie, spowodowane zachodzącym odwodnieniem pikrynianu: pikrynian sodu jednowodny przechodzi w bezwodny:



Po wyparowaniu oddzielonej wody krystalizacyjnej temperatura pikrynianu zbliża się do temperatury pieca, by w 296° C znów zaznaczyć zachodzące topnienie pikrynianu. Obok omówionej krzywej na tymże rysunku znajduje się druga, drobnokreskowana. Krzywa ta ujmuje wyniki, jakie otrzymałem przy wolniejszym ogrzewaniu pikrynianu. Gdy szybkość grzania w pierwszym przypadku wynosiła 4 sek/stopień, to w drugim 10 sek/stopień. Ogólny charakter tej krzywej niewiele odbiega od pierwszej, lecz od temperatury, wynoszącej około 200° C, uwidocznił się egzotermiczny rozkład pikrynianu. Na skutek wydzielanego przezeń ciepła a wolniejszego ogrzewania pikrynianu, temperatura pikrynianu była wyższą od temperatury pieca. Rozkład taki napewno zachodzi i przy dużych szybkościach grzania pikrynianów, lecz wówczas zostaje przez nie maskowanym.

Krzywa grzania pikrynianu baru w porównaniu z pikrynianem sodu ma jeszcze więcej załamań, mianowicie w temperaturach 53°, 63°, 100,2° i 196,5° C. Ponieważ pikrynian baru posiada aż 5 krystalizacyjnych cząsteczek wody, widocznie oddziela się ona kilku etapami.

Opisanym sposobem zbadalem dotychczas pikryniany metali alkalicznych, a więc litu, sodu, potasu, rubidu i cezu, wapniowców — wapnia, strontu i baru, pikryniany ołowiu, miedzi i srebra. Otrzymałem dla nich wyniki jakościowo nie różniące się od opisanych.

Przechodząc do omówienia temperatury inicjującej wybuch stwierdziłem, że nie jest ona wielkością stałą, lecz, podobnie jak to zaznaczają G. T a m m a n n i C. K r ö g e r<sup>1)</sup>, zależy od szybkości grzania, stopnia rozdrobnienia, wielkości badanej próbki, wielkości kryształów itp. czynników, mogących obniżyć lub podwyższyć jej wielkość nawet o kilkadziesiąt stopni.

Zależność między wielkością temperatury inicjującej wybuch pikrynianu a ciężarem atomowym metalu, będącego katjonem pikrynianu, zbadaną w możliwie identycznych warunkach doświadczalnych, wyrażają wykresy na rys. 4., w których temperatura ta jest funkcją liczby porządkowej pierwiastków z tablicy układu M e n d e l e j e w a - M o s e l e y a. Widzimy, że wielkość temperatury inicjującej maleje od litu do sodu, następnie rośnie przez potas do rubidu, by dalej opaść gwał-

<sup>1)</sup> G. T a m m a n n i C. K r ö g e r ZS. f. ang. und anorg. Chemie 169, 1, 1928.

townie dla cezu. W układzie perjodycznym potasowi, rubidowi i cezowi odpowiada szereg: wapń, stront i bar. W tej grupie zachodzi podobnie wzrost temperatury inicjującej od wapnia do strontu i następnie jej obniżenie u baru. Z wykresów widać, że temperatura samych pikrynianów (krzywe ciągłe) w momencie przedwybuchowym jest wyższą od temperatury inicjującej (krzywe kreskowane). Zachodzi zjawisko podobne do obserwowanego u nitrogliceryny przez W. O. Snellinga i C. S. Storna<sup>1)</sup> oraz u tetranitroaniliny przez S. Micewicza i K. Majkowskiego<sup>2)</sup>.

Streszczając wyniki, widzimy, że:

1, używając odpowiednio skonstruowanej aparatury można zapomocą analizy termicznej badać temperatury przemian związków wybuchowych, przy użyciu ich w minimalnej ilości;

2, badane pikryniany, ogrzewane z pewną dobraną szybkością, wykazują dwie fazy — w jednej zachodzi ich odwadnienie, a w drugiej egzotermiczny rozkład kończący się wybuchem;

3, pikryniany metali alkalicznych oraz wapniowców wykazują pewną zależność między ciężarem atomowym, względnie liczbą porządkową, ich katjonu w układzie perjodycznym pierwiastków a temperaturą inicjującą wybuch pikrynianu;

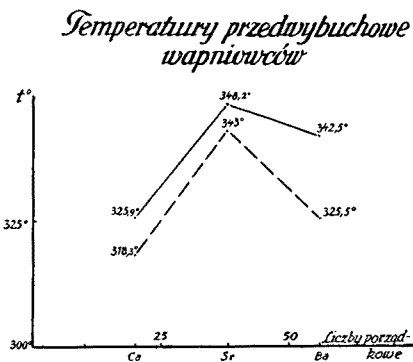
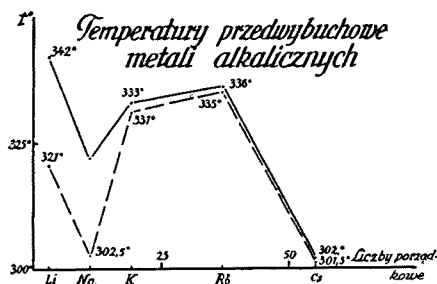
4, temperatury pikrynianów w momencie przedwybuchowym są wyższe od temperatury inicjującej ich wybuch.

*Zakład Fizyki Wydziału Lekarskiego Uniwersytetu Poznańskiego.*

Rękopis otrzymany dn. 31 października 1932.

<sup>1)</sup> W. O. Snelling i C. Storn, ZS. f. ges. Schiess- und Sprengstoffw. S. 1, 1913.

<sup>2)</sup> S. Micewicz i K. Majkowski, ZS. f. ges. Schiess- und Sprengstoffw. S. 432, 1928.



Rys. 4.