毛 主 席 语 录

古为今用，洋为中用。

一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

全党都要注重战争，学习军事，准备打仗。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

目　录

第一篇　硝　胺

第一章　概论 …… 11
§1-1　硝胺的结构和化学性质 …… 11
§1-2　硝胺的制备 …… 16
1-2-1　直接硝化 …… 16
1-2-2　间接硝化 …… 18
§1-3　做为炸药的硝胺 …… 21
参考文献 …… 21
第二章　脂肪族硝胺和硝酰胺 …… 23
§2-1　硝胺(硝酰胺) …… 23
§2-2　甲基硝胺 …… 24
§2-3　亚甲基二硝胺 …… 24
§2-4　乙烯二硝胺 …… 25
§2-5　硝基氰胺 …… 28
§2-6　硝基胍 …… 28
2-6-1　物理性质 …… 28
2-6-2　化学性质 …… 30
2-6-3　爆炸性质 …… 33
2-6-4　硝基胍的制造 …… 34
§2-7　硝基脲 …… 36
§2-8　其他脂肪族硝胺 …… 37
2-8-1　二硝基二甲基乙二酰二胺 (MNO) …… 37
2-8-2　二硝基二乙基乙二酰二胺 …… 38
2-8-3　二硝基二甲基磺酰二胺 …… 38
2-8-4　N-硝基-二乙醇胺二硝酸酯 (DINA) …… 38
2-8-5　二硝基-二-(β-羟乙基)-乙二酰二胺二硝酸酯 (NENO) …… 39
2-8-6　二硝基二甲基酒石酰二胺二硝酸酯 …… 39
2-8-7　二硝基-二-(β-羟乙基)-磺酰二胺二硝酸酯 …… 40
参考文献 …… 40
第三章　芳香族硝胺 …… 42
§3-1　特屈儿 …… 42
3-1-1　二甲基苯胺的硝化 …… 42
3-1-2　二硝基甲基苯胺的硝化 …… 45
3-1-3　制造特屈儿时生成的副产物 …… 46
3-1-4　制造特屈儿的一般规则 …… 48
3-1-5　物理性质 …… 49
3-1-6　化学性质 …… 51
3-1-7　爆炸性质 …… 53
3-1-8　毒性 …… 54
3-1-9　特屈儿制造 …… 55

3-1-10 特屈儿的同系物和同型物……59
3-1-11 特屈儿的多环同型物……63
§3-2 硝胺-硝酸酯……65
§3-3 硝胺-硝基酚……67
§3-4 硝胺-氧化偶氮化合物……68
§3-5 硝基亚甲基蓝……68
参考文献……69
第四章 杂环硝胺……71
§4-1 黑索金……71
4-1-1 物理性质……72
4-1-2 化学性质……73
4-1-3 爆炸性质……76
4-1-4 毒性……78
§4-2 黑索金的制造……79
4-2-1 硝酸对乌洛托品的作用……79
4-2-2 用乌洛托品、硝酸和硝酸铵制造黑索金……93
4-2-3 用氨基磺酸、甲醛和硝酸制造黑索金……94
4-2-4 用多聚甲醛、硝酸铵和醋酸酐制造黑索金……96
4-2-5 用二硝酸乌洛托品、二硝酸铵和醋酸酐制造黑索金……97
4-2-6 方法4和方法5制造黑索金的理论……99
§4-3 奥克托金……102
§4-4 高黑索金……104
§4-5 三聚氰胺的硝基衍生物……104
§4-6 亚硝胺……105
参考文献……108

第二篇 起 爆 药

第一章 概论……110
参考文献……111
第二章 雷酸及其盐……112
§2-1 雷酸……112
§2-2 雷汞……114
2-2-1 物理性质……115
2-2-2 化学性质……118
2-2-3 爆炸性质……122
2-2-4 毒性……124
2-2-5 雷汞制造……124
2-2-6 雷汞的进一步处理和贮存……127
2-2-7 废料的处理……129
§2-3 其他雷酸盐……130
参考文献……131
第三章 叠氮酸及其盐……133
§3-1 叠氮酸……133
§3-2 叠氮化铅……139
3-2-1 中性叠氮化铅……139
3-2-2 碱性叠氮化铅……146

§3-3 叠氮化铅的制造……147
3-3-1 德国法……147
3-3-2 制造叠氮化铅的连续法……147
§3-4 叠氮化银……149
§3-5 叠氮化铜……151
§3-6 其他金属叠氮化物……152
§3-7 有机叠氮化物……156
参考文献……161
第四章 其他起爆药……165
§4-1 重氮化合物……165
4-1-1 氧化二硝基重氮苯(二硝基重氮酚)……165
4-1-2 氧化重氮苯的性质……167
4-1-3 硝仿重氮苯……168
§4-2 氨基胍的衍生物……169
4-2-1 特屈拉辛……169
4-2-2 亚硝基胍……173
§4-3 氰氨盐……173
§4-4 硝基氢氨盐……174
§4-5 硝基酚盐……174
4-5-1 苦味酸铅……174
4-5-2 斯蒂芬酸铅……175
4-5-3 其他斯蒂芬酸盐……180
4-5-4 二硝基间苯二酚铅……181
§4-6 亚硝基酚盐……181
§4-7 硝胺盐……181
§4-8 "异硝胺"(亚硝基羟胺)盐……181
§4-9 中棕酸盐……183
§4-10 乙二酸盐……183
§4-11 过氧化物……184
§4-12 乙炔及其盐(乙炔化物)……186
4-12-1 乙炔亚铜……186
4-12-2 乙炔银……187
§4-13 其他各种起爆药……187
4-13-1 硫化氮……187
4-13-2 硒化氮……187
4-13-3 硫氰酸盐……188
4-13-4 络盐……188
4-13-5 高氯酸银……189
§4-14 混合起爆药……189
4-14-1 概述……189
4-14-2 混合起爆药的制造……192
4-14-3 用于炸药铆钉的混合炸药……196
参考文献……196

第三篇 混合炸药

第一章 猛性混合炸药 …… 201

§1-1 可熔混合炸药 …… 201

1-1-1 硝基化合物的可熔混合炸药 …… 201

1-1-2 含硝酸铵的可熔混合炸药 …… 205

1-1-3 可熔混合炸药的制造和选择 …… 207

1-1-4 可熔混合炸药的钝感 …… 208

§1-2 半熔和不熔混合炸药 …… 209

1-2-1 含硝酸盐(主要是硝酸铵)的混合炸药 …… 210

1-2-2 含铝和其他金属的混合炸药 …… 215

1-2-3 含氯酸盐和高氯酸盐的混合炸药 …… 221

1-2-4 含高氯酸钾和高氯酸铵的混合炸药 …… 224

§1-3 塑性炸药 …… 226

§1-4 混合炸药中各组份的不相容性 …… 228

参考文献 …… 229

第二章 液体炸药 …… 232

§2-1 历史沿革 …… 232

§2-2 含二氧化氮、硝酸和四硝基甲烷的混合物 …… 232

§2-3 含过氧化氢的混合物 …… 233

§2-4 含液氧的混合物(液氧炸药) …… 233

§2-5 液体火箭推进剂 …… 233

2-5-1 含二氧化氮的混合物 …… 234

2-5-2 含硝酸的混合物 …… 234

2-5-3 过氧化氢(H_2O_2) …… 240

2-5-4 肼 …… 244

2-5-5 1,1-二甲基肼(UDMH) …… 246

2-5-6 含液氧和液态臭氧的混合物 …… 247

2-5-7 硝酸酯 …… 247

2-5-8 环氧乙烷 …… 248

§2-6 增加用于火箭发动机的液体推进剂的能量的尝试 …… 248

2-6-1 含金属粉的混合物 …… 248

2-6-2 硼、硅和铍的化合物 …… 249

2-6-3 有机金属化合物 …… 249

2-6-4 氟及其衍生物 …… 249

2-6-5 含高氯酸的混合物 …… 250

2-6-6 自由原子或自由基的反应 …… 252

§2-7 总括 …… 252

§2-8 附注 …… 255

参考文献 …… 255

第三章 黑火药 …… 258

§3-1 历史沿革 …… 258

§3-2 黑火药的组成和种类 …… 260

§3-3 改进的黑火药 …… 264

§3-4 黑火药的燃烧理论 …… 267

§3-5 黑火药的爆炸性质……270
§3-6 黑火药的制造……272
3-6-1 原材料……272
3-6-2 诸成分的研磨……274
3-6-3 诸成分的混合……276
3-6-4 压药……278
3-6-5 造粒……279
3-6-6 后处理……281
3-6-7 混同……282
§3-7 炮用黑火药……283
§3-8 黑火药工厂的安全问题……283
参考文献……284
第四章 复合火箭推进剂……286
§4-1 概论……286
§4-2 含高氯酸盐的混合物……287
4-2-1 概述……287
4-2-2 高氯酸盐与弹性体的混合物。聚硫橡胶推进剂……288
4-2-3 含聚硫橡胶复合推进剂的火箭装药的制造工艺……291
4-2-4 高氯酸盐与其它弹性体的混合物……297
4-2-5 高氯酸盐与塑料的混合物……297
§4-3 含硝酸铵的混合物……300
§4-4 复合推进剂各组份混合的新方法……304
§4-5 其他复合推进剂及其特性……305
4-5-1 几种推进剂的特性……305
4-5-2 含苦味酸铵的混合物……306
§4-6 复合推进剂的爆炸性能……306
参考文献……306
第五章 矿用炸药……308
§5-1 矿用炸药安全性的研究……308
§5-2 第一次世界大战前的安全炸药……313
§5-3 矿井中爆破的条件……316
§5-4 第一次世界大战期间使用的矿用炸药……317
§5-5 第一次世界大战后的研究……317
5-5-1 爆炸的火焰……318
5-5-2 固体颗粒的影响……319
5-5-3 冲击波……320
§5-6 炸药安全性的一般讨论……320
5-6-1 炸药安全性的一般条件……320
5-6-2 煤矿炸药的爆燃……323
5-6-3 煤尘的爆炸性……324
§5-7 矿用炸药的基本成分……325
5-7-1 氧化剂……325
5-7-2 活性成分和可燃物……326
5-7-3 氧平衡……327
5-7-4 增加安全性的惰性成分……329
5-7-5 惰性中和剂……333

§5-8 矿用炸药的试验 ……334
5-8-1 爆轰的传播 ……334
5-8-2 爆轰感度 ……334
5-8-3 炸药的威力 ……337
5-8-4 对甲烷和煤尘的安全性试验 ……338
5-8-5 统计学在炸药的巷道试验中的应用 ……342
§5-9 矿用炸药的安定性 ……342
§5-10 各国应用的矿用炸药 ……342
5-10-1 比利时 ……342
5-10-2 捷克 ……345
5-10-3 法国 ……346
5-10-4 德国 ……348
5-10-5 英国 ……353
5-10-6 匈牙利 ……359
5-10-7 日本 ……361
5-10-8 波兰 ……365
5-10-9 美国 ……368
5-10-10 苏联 ……371
§5-11 联合使用爆破和注水进行煤的破碎 ……376
§5-12 液氧炸药 ……377
§5-13 炸药的其他和平利用 ……380
参考文献 ……380
第六章 矿用炸药的制造 ……383
§6-1 硝铵炸药的制造 ……383
6-1-1 原料 ……383
6-1-2 各成分的混合 ……386
6-1-3 装药包 ……389
6-1-4 浸石蜡和包装 ……389
§6-2 铵油炸药 ……390
§6-3 代那买特的制造 ……392
6-3-1 原料 ……392
6-3-2 各成分的混合 ……392
6-3-3 装药包 ……396
6-3-4 代那买特的解冻 ……397
§6-4 氯酸盐和高氯酸盐炸药的制造 ……399
§6-5 煤矿用爆破筒 ……400
6-5-1 二氧化碳爆破筒 ……400
6-5-2 水蒸汽爆破筒 ……400
6-5-3 压气爆破筒 ……402
参考文献 ……403
第七章 无烟药 ……404
§7-1 发展简史 ……404
§7-2 无烟药的性质 ……407
7-2-1 物理性质 ……407
7-2-2 爆炸性质 ……407
7-2-3 机械性能 ……415
7-2-4 炮口焰和消焰的方法 ……415

7-2-5 烟的生成……418
7-2-6 无烟药的烧蚀性……418
7-2-7 无烟药的安定度……419
7-2-8 安定度试验……424
§7-3 无烟药的安定处理……426
7-3-1 用二苯胺作安定剂……426
7-3-2 无机安定剂……428
7-3-3 有机安定剂……429
7-3-4 假安定剂……431
参考文献……432
第八章 无烟药的制造……434
§8-1 引言……434
§8-2 硝化纤维素无烟药……434
8-2-1 命名法……434
§8-3 硝化纤维素无烟药的制造……436
8-3-1 硝化纤维素的驱水……436
8-3-2 硝化纤维素混合物的制备……442
8-3-3 硝化纤维素的部分溶解……443
8-3-4 药团的成型……448
8-3-5 不安定无烟药的安定处理……475
§8-4 球形药……476
§8-5 硝化纤维素散状无烟药(舒尔采无烟药)……482
§8-6 双基药……483
8-6-1 含挥发性溶剂的硝化甘油无烟药……484
8-6-2 无溶剂硝化甘油无烟药……485
8-6-3 低含量硝化甘油的无溶剂无烟药……490
8-6-4 德国工厂中无溶剂无烟药的制造……495
8-6-5 日本的无溶剂无烟药……498
§8-7 无焰装药和无焰无烟药……498
§8-8 含太安(季戊四醇四硝酸酯)的无烟药……501
§8-9 含脂肪族硝基化合物的无烟药……501
§8-10 火箭用无烟药……502
8-10-1 概述……502
8-10-2 浇铸双基推进剂……504
§8-11 无烟药制造中一般安全注意事项……508
参考文献……511

火炸药的化学与工艺学

（第 Ⅲ 卷）

〔波〕 T 乌尔班斯基 著

欧育湘、秦保实 译

国防工业出版社

内 容 简 介

本书分为三篇。第一篇介绍硝胺类炸药，包括脂肪族硝胺和硝酰胺（如硝基胍和硝基脲等）、芳香族硝胺（如特屈儿等）和杂环硝胺（如黑索金和奥克托金等）；第二篇介绍起爆药，包括几种常用的单体起爆药（如雷汞、叠氮化铅、二硝基重氮酚、斯蒂芬酸铅和特屈拉辛等）和混合起爆药；第三篇介绍混合炸药，包括黑火药、矿用炸药、猛炸药的混合物以及无烟药和复合推进剂等。对以上各品种，都介绍了其物理化学性质、爆炸性质、制造方法和工艺理论等问题。本书具有化学理论与工艺技术相结合的特点，是一本有价值的参考书。

本书可供从事火炸药生产和科研的工人、工程技术人员以及有关院校的师生参考。

Chemistry and Technology of Explosives
Vol. Ⅱ
T. Urbanski
PERGAMON 1967年

*

火炸药的化学与工艺学
（第Ⅱ卷）
〔波〕T. 乌尔班斯基 著
欧育湘、秦保实 译

*

国防工业出版社出版
北京市书刊出版业营业许可证出字第 074 号
新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售
国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092 1/16　印张 32 1/4　745千字
1976年3月第一版　1976年3月第一次印刷　印数：0,001—5,200册
统一书号：15034·1437　定价：3.30元

译者的话

波兰T. 乌尔班斯基所著的《火炸药的化学与工艺学》已出版有三卷。第Ⅰ卷介绍硝化理论和硝基化合物；第Ⅱ卷介绍硝酸酯类炸药和可作为炸药组份的含氧酸盐；第Ⅲ卷介绍硝胺类炸药、起爆药和混合炸药（包括发射药和复合推进剂）。这套书引用资料较多，内容比较丰富，具有化学理论与工艺技术相结合的特点，是一部有价值的参考书。本书系根据英文版第Ⅲ卷（Chemistry and Technology of Explosives, Vol. Ⅲ, T. Urbanski, 1967）翻译的。

第Ⅰ卷的中译本曾由国防工业出版社于1965年出版，书名为《炸药的化学与工艺学》，译自1961年德文版。因为后来出版的英文版较德文版内容有所增加，所以这次在翻译出版第Ⅱ、Ⅲ卷时，又根据英文版将第Ⅰ卷重新译出，并且为了符合我国的习惯叫法，这次出版时三卷书的书名统称为《火炸药的化学与工艺学》。

遵照毛主席关于“**洋为中用**”的教导，本书在译校时对原文中与技术内容无关的部分作了删改，但保留了文献编号，读者如须了解更详细的内容，可根据列出的参考文献编号去查阅有关资料。

译文的编排及段落划分，基本上按原文处理，对于少数欠妥之处，译校者给予了适当的调整和改编。

译校时发现原文有若干明显的错误，在译文中已予更正，有些还以译者注的形式在文下加有注码说明。对原文中一些不够明确的句子，有些也加有注码予以解释，不过这些解释可能不尽正确，请读者自鉴。

本书的第Ⅰ卷是由孙荣康同志翻译的，第Ⅱ卷是由牛秉彝、陈绍亮同志翻译的，第Ⅲ卷的前两篇由欧育湘同志翻译，后一篇由秦保实同志翻译。此外，还有杨元生、钟一鹏、侯佐明、潘苏平等同志参加了全书的审校工作。本书在审校过程中，得到了有关院校的大力支持与帮助，在此顺致谢意。

限于译者水平，译文中定有许多不妥之处，欢迎批评指正。

目　录

第一篇　硝　胺

第一章　概论 …… 11
§1-1　硝胺的结构和化学性质 …… 11
§1-2　硝胺的制备 …… 16
1-2-1　直接硝化 …… 16
1-2-2　间接硝化 …… 18
§1-3　做为炸药的硝胺 …… 21
参考文献 …… 21
第二章　脂肪族硝胺和硝酰胺 …… 23
§2-1　硝胺(硝酰胺) …… 23
§2-2　甲基硝胺 …… 24
§2-3　亚甲基二硝胺 …… 24
§2-4　乙烯二硝胺 …… 25
§2-5　硝基氰胺 …… 28
§2-6　硝基胍 …… 28
2-6-1　物理性质 …… 28
2-6-2　化学性质 …… 30
2-6-3　爆炸性质 …… 33
2-6-4　硝基胍的制造 …… 34
§2-7　硝基脲 …… 36
§2-8　其他脂肪族硝胺 …… 37
2-8-1　二硝基二甲基乙二酰二胺 (MNO) …… 37
2-8-2　二硝基二乙基乙二酰二胺 …… 38
2-8-3　二硝基二甲基磺酰二胺 …… 38
2-8-4　N-硝基-二乙醇胺二硝酸酯 (DINA) …… 38
2-8-5　二硝基-二-(β-羟乙基)-乙二酰二胺二硝酸酯 (NENO) …… 39
2-8-6　二硝基二甲基酒石酰二胺二硝酸酯 …… 39
2-8-7　二硝基-二-(β-羟乙基)-磺酰二胺二硝酸酯 …… 40
参考文献 …… 40
第三章　芳香族硝胺 …… 42
§3-1　特屈儿 …… 42
3-1-1　二甲基苯胺的硝化 …… 42
3-1-2　二硝基甲基苯胺的硝化 …… 45
3-1-3　制造特屈儿时生成的副产物 …… 46
3-1-4　制造特屈儿的一般规则 …… 48
3-1-5　物理性质 …… 49
3-1-6　化学性质 …… 51
3-1-7　爆炸性质 …… 53
3-1-8　毒性 …… 54
3-1-9　特屈儿制造 …… 55

3-1-10 特屈儿的同系物和同型物……59
3-1-11 特屈儿的多环同型物……63
§3-2 硝胺-硝酸酯……65
§3-3 硝胺-硝基酚……67
§3-4 硝胺-氧化偶氮化合物……68
§3-5 硝基亚甲基蓝……68
参考文献……69
第四章 杂环硝胺……71
§4-1 黑索金……71
4-1-1 物理性质……72
4-1-2 化学性质……73
4-1-3 爆炸性质……76
4-1-4 毒性……78
§4-2 黑索金的制造……79
4-2-1 硝酸对乌洛托品的作用……79
4-2-2 用乌洛托品、硝酸和硝酸铵制造黑索金……93
4-2-3 用氨基磺酸、甲醛和硝酸制造黑索金……94
4-2-4 用多聚甲醛、硝酸铵和醋酸酐制造黑索金……96
4-2-5 用二硝酸乌洛托品、二硝酸铵和醋酸酐制造黑索金……97
4-2-6 方法4和方法5制造黑索金的理论……99
§4-3 奥克托金……102
§4-4 高黑索金……104
§4-5 三聚氰胺的硝基衍生物……104
§4-6 亚硝胺……105
参考文献……108

第二篇 起 爆 药

第一章 概论……110
参考文献……111
第二章 雷酸及其盐……112
§2-1 雷酸……112
§2-2 雷汞……114
2-2-1 物理性质……115
2-2-2 化学性质……118
2-2-3 爆炸性质……122
2-2-4 毒性……124
2-2-5 雷汞制造……124
2-2-6 雷汞的进一步处理和贮存……127
2-2-7 废料的处理……129
§2-3 其他雷酸盐……130
参考文献……131
第三章 叠氮酸及其盐……133
§3-1 叠氮酸……133
§3-2 叠氮化铅……139
3-2-1 中性叠氮化铅……139
3-2-2 碱性叠氮化铅……146

§3-3 叠氮化铅的制造……147
3-3-1 德国法……147
3-3-2 制造叠氮化铅的连续法……147
§3-4 叠氮化银……149
§3-5 叠氮化铜……151
§3-6 其他金属叠氮化物……152
§3-7 有机叠氮化物……156
参考文献……161
第四章 其他起爆药……165
§4-1 重氮化合物……165
4-1-1 氧化二硝基重氮苯(二硝基重氮酚)……165
4-1-2 氧化重氮苯的性质……167
4-1-3 硝仿重氮苯……168
§4-2 氨基胍的衍生物……169
4-2-1 特屈拉辛……169
4-2-2 亚硝基胍……173
§4-3 氰氨盐……173
§4-4 硝基氢氨盐……174
§4-5 硝基酚盐……174
4-5-1 苦味酸铅……174
4-5-2 斯蒂芬酸铅……175
4-5-3 其他斯蒂芬酸盐……180
4-5-4 二硝基间苯二酚铅……181
§4-6 亚硝基酚盐……181
§4-7 硝胺盐……181
§4-8 "异硝胺"(亚硝基羟胺)盐……181
§4-9 中棕酸盐……183
§4-10 乙二酸盐……183
§4-11 过氧化物……184
§4-12 乙炔及其盐(乙炔化物)……186
4-12-1 乙炔亚铜……186
4-12-2 乙炔银……187
§4-13 其他各种起爆药……187
4-13-1 硫化氮……187
4-13-2 硒化氮……187
4-13-3 硫氰酸盐……188
4-13-4 络盐……188
4-13-5 高氯酸银……189
§4-14 混合起爆药……189
4-14-1 概述……189
4-14-2 混合起爆药的制造……192
4-14-3 用于炸药铆钉的混合炸药……196
参考文献……196

第三篇 混合炸药

第一章 猛性混合炸药 …… 201

§1-1 可熔混合炸药 …… 201

1-1-1 硝基化合物的可熔混合炸药 …… 201

1-1-2 含硝酸铵的可熔混合炸药 …… 205

1-1-3 可熔混合炸药的制造和选择 …… 207

1-1-4 可熔混合炸药的钝感 …… 208

§1-2 半熔和不熔混合炸药 …… 209

1-2-1 含硝酸盐(主要是硝酸铵)的混合炸药 …… 210

1-2-2 含铝和其他金属的混合炸药 …… 215

1-2-3 含氯酸盐和高氯酸盐的混合炸药 …… 221

1-2-4 含高氯酸钾和高氯酸铵的混合炸药 …… 224

§1-3 塑性炸药 …… 226

§1-4 混合炸药中各组份的不相容性 …… 228

参考文献 …… 229

第二章 液体炸药 …… 232

§2-1 历史沿革 …… 232

§2-2 含二氧化氮、硝酸和四硝基甲烷的混合物 …… 232

§2-3 含过氧化氢的混合物 …… 233

§2-4 含液氧的混合物(液氧炸药) …… 233

§2-5 液体火箭推进剂 …… 233

2-5-1 含二氧化氮的混合物 …… 234

2-5-2 含硝酸的混合物 …… 234

2-5-3 过氧化氢(H_2O_2) …… 240

2-5-4 肼 …… 244

2-5-5 1,1-二甲基肼(UDMH) …… 246

2-5-6 含液氧和液态臭氧的混合物 …… 247

2-5-7 硝酸酯 …… 247

2-5-8 环氧乙烷 …… 248

§2-6 增加用于火箭发动机的液体推进剂的能量的尝试 …… 248

2-6-1 含金属粉的混合物 …… 248

2-6-2 硼、硅和铍的化合物 …… 249

2-6-3 有机金属化合物 …… 249

2-6-4 氟及其衍生物 …… 249

2-6-5 含高氯酸的混合物 …… 250

2-6-6 自由原子或自由基的反应 …… 252

§2-7 总括 …… 252

§2-8 附注 …… 255

参考文献 …… 255

第三章 黑火药 …… 258

§3-1 历史沿革 …… 258

§3-2 黑火药的组成和种类 …… 260

§3-3 改进的黑火药 …… 264

§3-4 黑火药的燃烧理论 …… 267

§3-5 黑火药的爆炸性质……270
§3-6 黑火药的制造……272
3-6-1 原材料……272
3-6-2 诸成分的研磨……274
3-6-3 诸成分的混合……276
3-6-4 压药……278
3-6-5 造粒……279
3-6-6 后处理……281
3-6-7 混同……282
§3-7 炮用黑火药……283
§3-8 黑火药工厂的安全问题……283
参考文献……284
第四章 复合火箭推进剂……286
§4-1 概论……286
§4-2 含高氯酸盐的混合物……287
4-2-1 概述……287
4-2-2 高氯酸盐与弹性体的混合物。聚硫橡胶推进剂……288
4-2-3 含聚硫橡胶复合推进剂的火箭装药的制造工艺……291
4-2-4 高氯酸盐与其它弹性体的混合物……297
4-2-5 高氯酸盐与塑料的混合物……297
§4-3 含硝酸铵的混合物……300
§4-4 复合推进剂各组份混合的新方法……304
§4-5 其他复合推进剂及其特性……305
4-5-1 几种推进剂的特性……305
4-5-2 含苦味酸铵的混合物……306
§4-6 复合推进剂的爆炸性能……306
参考文献……306
第五章 矿用炸药……308
§5-1 矿用炸药安全性的研究……308
§5-2 第一次世界大战前的安全炸药……313
§5-3 矿井中爆破的条件……316
§5-4 第一次世界大战期间使用的矿用炸药……317
§5-5 第一次世界大战后的研究……317
5-5-1 爆炸的火焰……318
5-5-2 固体颗粒的影响……319
5-5-3 冲击波……320
§5-6 炸药安全性的一般讨论……320
5-6-1 炸药安全性的一般条件……320
5-6-2 煤矿炸药的爆燃……323
5-6-3 煤尘的爆炸性……324
§5-7 矿用炸药的基本成分……325
5-7-1 氧化剂……325
5-7-2 活性成分和可燃物……326
5-7-3 氧平衡……327
5-7-4 增加安全性的惰性成分……329
5-7-5 惰性中和剂……333

§5-8 矿用炸药的试验 ……334
5-8-1 爆轰的传播 ……334
5-8-2 爆轰感度 ……334
5-8-3 炸药的威力 ……337
5-8-4 对甲烷和煤尘的安全性试验 ……338
5-8-5 统计学在炸药的巷道试验中的应用 ……342
§5-9 矿用炸药的安定性 ……342
§5-10 各国应用的矿用炸药 ……342
5-10-1 比利时 ……342
5-10-2 捷克 ……345
5-10-3 法国 ……346
5-10-4 德国 ……348
5-10-5 英国 ……353
5-10-6 匈牙利 ……359
5-10-7 日本 ……361
5-10-8 波兰 ……365
5-10-9 美国 ……368
5-10-10 苏联 ……371
§5-11 联合使用爆破和注水进行煤的破碎 ……376
§5-12 液氧炸药 ……377
§5-13 炸药的其他和平利用 ……380
参考文献 ……380
第六章 矿用炸药的制造 ……383
§6-1 硝铵炸药的制造 ……383
6-1-1 原料 ……383
6-1-2 各成分的混合 ……386
6-1-3 装药包 ……389
6-1-4 浸石蜡和包装 ……389
§6-2 铵油炸药 ……390
§6-3 代那买特的制造 ……392
6-3-1 原料 ……392
6-3-2 各成分的混合 ……392
6-3-3 装药包 ……396
6-3-4 代那买特的解冻 ……397
§6-4 氯酸盐和高氯酸盐炸药的制造 ……399
§6-5 煤矿用爆破筒 ……400
6-5-1 二氧化碳爆破筒 ……400
6-5-2 水蒸汽爆破筒 ……400
6-5-3 压气爆破筒 ……402
参考文献 ……403
第七章 无烟药 ……404
§7-1 发展简史 ……404
§7-2 无烟药的性质 ……407
7-2-1 物理性质 ……407
7-2-2 爆炸性质 ……407
7-2-3 机械性能 ……415
7-2-4 炮口焰和消焰的方法 ……415

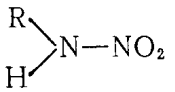
7-2-5 烟的生成……418
7-2-6 无烟药的烧蚀性……418
7-2-7 无烟药的安定度……419
7-2-8 安定度试验……424
§7-3 无烟药的安定处理……426
7-3-1 用二苯胺作安定剂……426
7-3-2 无机安定剂……428
7-3-3 有机安定剂……429
7-3-4 假安定剂……431
参考文献……432
第八章 无烟药的制造……434
§8-1 引言……434
§8-2 硝化纤维素无烟药……434
8-2-1 命名法……434
§8-3 硝化纤维素无烟药的制造……436
8-3-1 硝化纤维素的驱水……436
8-3-2 硝化纤维素混合物的制备……442
8-3-3 硝化纤维素的部分溶解……443
8-3-4 药团的成型……448
8-3-5 不安定无烟药的安定处理……475
§8-4 球形药……476
§8-5 硝化纤维素散状无烟药(舒尔采无烟药)……482
§8-6 双基药……483
8-6-1 含挥发性溶剂的硝化甘油无烟药……484
8-6-2 无溶剂硝化甘油无烟药……485
8-6-3 低含量硝化甘油的无溶剂无烟药……490
8-6-4 德国工厂中无溶剂无烟药的制造……495
8-6-5 日本的无溶剂无烟药……498
§8-7 无焰装药和无焰无烟药……498
§8-8 含太安(季戊四醇四硝酸酯)的无烟药……501
§8-9 含脂肪族硝基化合物的无烟药……501
§8-10 火箭用无烟药……502
8-10-1 概述……502
8-10-2 浇铸双基推进剂……504
§8-11 无烟药制造中一般安全注意事项……508
参考文献……511

第一篇 硝 胺

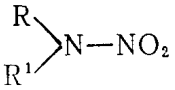
第一章 概 论

含有与氮原子相连的硝基：$>N-NO_2$ 的物质，称为硝胺。

从形式上来说，所有的硝胺都可看做是最简单的无机硝胺——$NH_2\cdot NO_2$[1] 的衍生物。如果 NH_2NO_2 中只有一个氢原子被烃基[2] 或芳基取代，则生成伯硝胺；如果有两个氢原子被取代，则生成仲硝胺：



伯硝胺



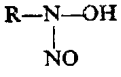
仲硝胺

硝胺中也可以认为包括硝酰胺（伯硝酰胺和仲硝酰胺）。硝酰胺与硝胺的区别在于：前者的R基团中有一个是酰基或磺酰基。

§1-1 硝胺的结构和化学性质

硝胺还原可生成肼衍生物，这点可证明硝胺中存在硝基的氮原子与氨基的氮原子相连的价键。仲硝胺还原时，所得肼衍生物的得率特别高。

存在一类伯硝胺的同分异构物，它们还原时也能生成肼衍生物。这类同分异构物是亚硝基羟胺衍生物：



[1]

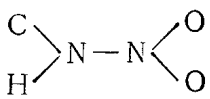
由制备方式可以推论出硝胺及亚硝基羟胺的上述结构：亚硝基羟胺通过亚硝化制得，而硝胺通过硝化制得。伯硝胺的物理性质与亚硝基羟胺完全不同，例如苯基硝胺 $C_6H_5NHNO_2$ 与苯基亚硝基羟胺 $C_6H_5\underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{N}}OH$ 就是根本不同的两个化合物。

本书后面将要叙述的特拉贝（Traube）“异硝胺”，就是亚硝基羟胺。

氧化重氮化合物可以得到伯硝胺，这也证明伯硝胺中存在 N—N 键。

硝胺对碱比较稳定，而亚硝酸酯则是很不稳定的，这点也可补充证明硝胺中存在硝基而不存在亚硝酸酯基，因而具有不同于 R—N—ONO 的结构。

根据硝胺的化学性质得出的有关硝胺结构的上述结论，已被简单的硝胺：二甲基硝胺和乙烯二硝胺的伦琴射线分析所得到的资料证明。特别是，人们确定了硝氨基原子团



---

[1] 无机硝胺NH_2NO_2即硝酸的酰胺。——译者注

[2] 此处系指脂肪类烃基。——译者注

系位于同一平面内[1,2]，其键角和原子间距示于图 1 。

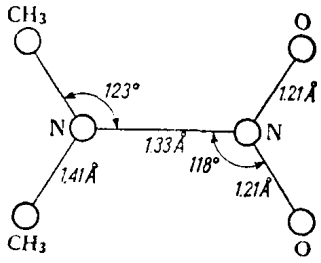


图 1　硝氨基原子团的结构(以二甲基硝胺为例)(未按比例)

因此，在原则上，芳香族和脂肪族硝基化合物中的硝基原子团的大小是相同的。

溶于水、乙醇或二氧六环中的硝胺，产生一个宽的紫外吸收谱带，该谱带的吸收峰位于 225 毫微米和 240 毫微米之间。

有人[3]引述了二条典型的硝胺吸收曲线，一条是伯硝胺（乙烯二硝胺)的，示于图 2；一条是仲硝胺（2,5-二硝基-2,5-二氮杂己烷）的，示于图 3 。对这些吸收曲线的研究情况还可见资料〔4～7〕。

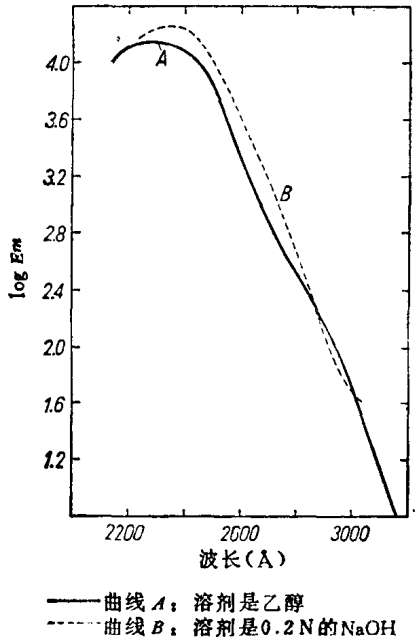


图 2　典型伯硝胺(乙烯二硝胺)的光谱[3]

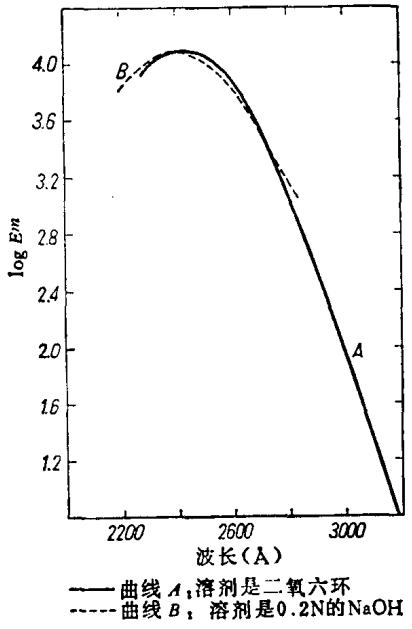


图 3　典型仲硝胺(2,5-二硝基-2,5-二氮杂己烷)的光谱[3]

有人通过对近 60 种硝胺的紫外吸收光谱的研究，得到了一个关于硝胺消光系数的有价值的规则。

根据这个规则，含有一个伯硝氨基的化合物，在吸收曲线吸收峰处的消光系数 ε_{max} 约等于 7000。如分子中含有 n 个伯硝氨基，则 ε_{max} 值与伯硝氨基的数目成正比增加，即 $\varepsilon_{max}=7000\,n$ 。这个实验规则，当 n 值为 1～3 时是正确的。对于仲硝胺，$\varepsilon_{max}=5500$。如分子中仲硝氨基数为 n，则 $\varepsilon_{max}=5500\,n$ 。这个规则当 n 值为 1～4 时是正确的。如分子

中同时含有伯硝氨基及仲硝氨基，则 ε_{max} 值为伯硝氨基数和仲硝氨基数分别与7000 和 5500 的乘积之和[●]。

硝胺红外光谱的频率与普通硝基化合物的相近[8~10]。

根据资料〔8〕～〔10〕的实验结果，硝胺中的硝基具有下述振动频率：

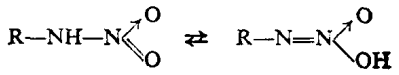
非对称振动	1587～1530厘米$^{-1}$
对称振动	1292～1260厘米$^{-1}$

上述数值可视为所有硝胺振动频率的平均值，但硝基胍是一个例外，硝基胍具有很高的非对称振动频率，其值介于 1655～1620 厘米$^{-1}$ 之间。

硝基脲的振动频率也表现了与硝基胍同样的趋势，这可能是由于这些化合物存在互变异构体所致。

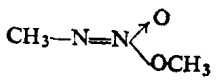
硝胺没有碱性，且所有的伯硝胺都具有明显的酸性，并能与碱生成盐。而硝酰胺可能具有比羧酸更强的酸性，例如 N-硝基氨基甲酸乙酯是一个比甲酸更强的酸。

伯硝胺在苯介质中能与氨缓慢反应，生成铵盐。因此有人假定，如同伯和仲硝基脂烷烃一样，伯硝胺（Ⅰ）也是一种假酸，它能互变异构成酸式（Ⅱ）[11]：



（Ⅰ）　　（Ⅱ）

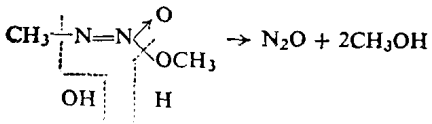
这个观点曾普遍为人所接受，但它并不是建立在丰富的实验论证上，而只是出于某研究者个人的看法。事实上，曾发现伯硝胺生成铵盐的速度决不像该研究者所认为的那样慢，所以也有的研究者对伯硝胺存在互变异构的假定表示怀疑[12]。在O—烷基衍生物，例如二甲基硝胺的同分异构物——O—甲基甲硝胺（Ⅲ）：



（Ⅲ）

得到以前，没有出现更多的论据来证明伯硝胺的酸式的存在[13]。

用40%的硫酸将（Ⅲ）水解，可得到二个分子的甲醇，这证明（Ⅲ）的确具有上述结构：



在硫酸中易于分解，是硝胺的特性之一。伯硝胺特别容易分解，它与 2% 的稀硫酸共沸，即分解放出 N_2O 并生成醇[14,15]：

$$R\cdot NH\cdot NO_2 \longrightarrow R\cdot OH + N_2O$$

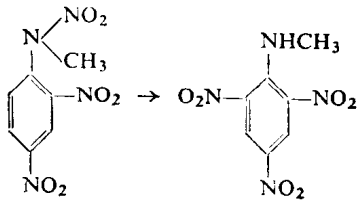
仲硝胺对硫酸较伯硝胺稳定，前者与40%或更浓的硫酸在 100℃作用时，仅略有分解。浓硝酸能分解某些伯硝胺，例如甲基硝胺甚至在低于 0℃时也能被无水硝酸分解，形成硝酸甲酯和 N_2O[16]。

在酸性介质中，伯和仲芳香族硝胺能发生分子重排，形成 C-取代的苯胺衍生物[●][17]。

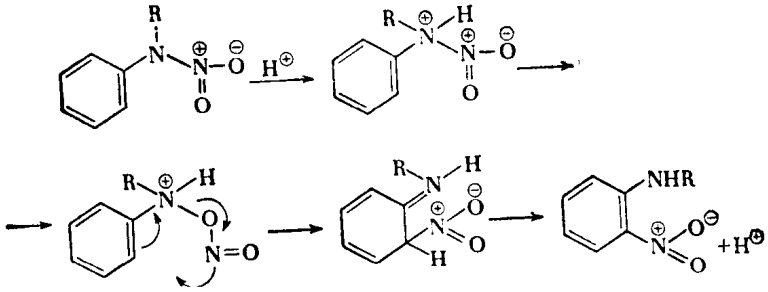
● 即$\varepsilon_{max} = 7000n_1 + 5500n_2$。其中$n_1$及$n_2$分别为伯硝氨基与仲硝氨基的数目。——译者注

● 指C-硝基苯胺衍生物。——译者注

例如二硝基苯甲硝胺用硝酸和硫酸处理，能重排形成三硝基-N-甲苯胺：

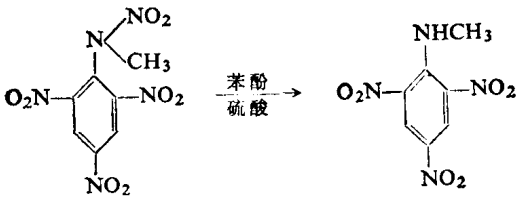


资料〔18〕提出了下述关于重排的解释：



这种重排对于制造特屈儿是很重要的，在讨论特屈儿生产时将予以说明。

与苯酚共热，特别是当有硫酸存在时，大多数芳香族—脂肪族硝胺能够脱硝。例如特屈儿能进行下述反应：

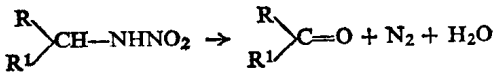


溶于浓硫酸中的硝胺与二苯胺试剂生成蓝色圈。

硫酸能促使从伯硝胺中离析出硝酸，结果使伯硝胺强烈分解。此点在论及硝基胍时将予以较详细的讨论（第 31 页）。

现在尚未证明，在硫酸存在下，仲硝胺离析出的硝酸能将苯酚硝化。在浓硫酸作用下，硝胺中氮原子间的键大概能破裂，并导致放出硝酰阳离子 NO_2，此离子是一个硝化剂。

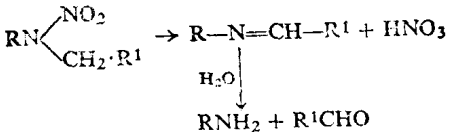
大多数硝胺对碱是相当稳定的。某些伯硝胺●，例如简单的脂肪族伯硝胺，即使在 20% 的热 KOH 溶液作用下，也不易分解〔14〕，但 N-硝氨基乙酸能被 NaOH 分解〔19〕。根据资料〔20〕，大多数伯硝胺● 用 0.8～8% 的 NaOH溶液在 95°C处理，能够分解，分解反应按下述反应式进行：



反应所需碱的浓度取决于基团 R 及 R^1 的性质。基团的亲电子性越大，硝胺的酸性越强，反应越容易进行。仲硝胺能被 NaOH 水溶液分解，反应条件，包括 NaOH 溶液的浓

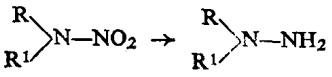
●● 此二处原文误为伯胺。——译者注

度，随硝胺性质而异。反应按下述机理进行[21]：

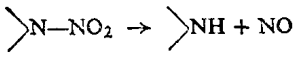


硝胺还原时，随反应条件不同，能生成不同的产物。

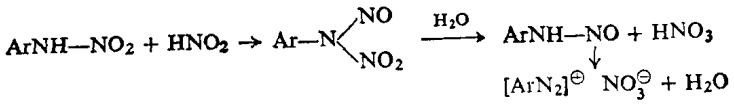
强烈还原时，能引起 N—N 键破裂，生成胺和氨。较温和的还原剂能生成包括肼衍生物在内的各种产物，例如：



此还原是定量的，因此可用于分析。有人认为[22]，苏兹-提曼（Schulze-Tiemann）法（$FeCl_2+HCl$）或龙格（Lunge）法（$Hg+H_2SO_4$）用于分析是合适的。在此二法中，反应如下进行：

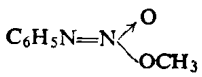


伯芳香族硝胺与亚硝酸的反应是特殊的，并导致生成硝酸重氮盐[23]。此反应也属于还原反应，并推测可如下表示[24]：



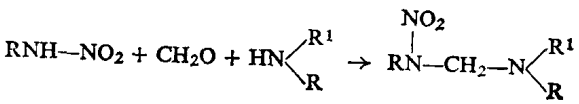
伯硝胺能与重氮甲烷反应生成 N-甲基或 O-甲基衍生物。

例如，甲基硝胺与重氮甲烷作用，能转变成二甲基硝胺；苯基硝胺与重氮甲烷作用，能转变成苯基-O-甲基硝胺●：

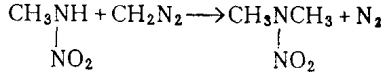


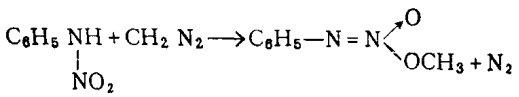
(Ⅲa)

早在 1910 年就有人观察到[18]，伯硝胺（包括硝基脂烷烃）能与甲醛及仲胺(如呱啶)反应，生成氨甲基硝胺（Ⅳ）：



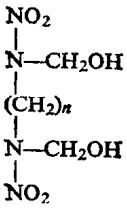
(Ⅳ)

● 反应式为： 



——译者注

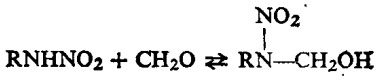
在上反应中，可能生成如同类型（Ⅴ）的羟甲基化合物的中间产物[25]：



（Ⅴ）

n = 1、3或4

资料[26]认为，在水溶液中建立下述平衡：



（Ⅵ）

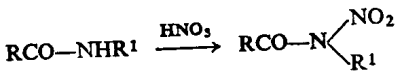
但羟甲基衍生物（Ⅵ）在酸性介质中是较稳定的，而在中性介质中，平衡明显地移向左边。

§1-2 硝胺的制备

根据用于硝化的胺和酰胺的不同，可以用不同的方法制备硝胺和硝酰胺。硝化方法有直接硝化法和间接硝化法。

1-2-1 直接硝化

硝化单取代的N-烃基酰胺[一]的最方便的方法，是采用无水硝酸（98%）直接硝化，硝化的结果生成仲硝酰胺：

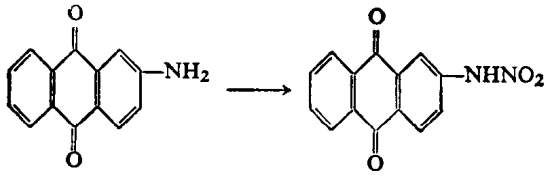


（1）

硝化伯胺的直接法之一即基于上述反应。此时先将伯胺酰化，使变成仲酰胺[二]，再按反应（1）硝化，然后再水解脱去酰基。在本书以后各章中，该反应过程将较充分地讨论。

一般说来，用反应（1）硝化未N-取代的酰胺即伯酰胺是不成功的。大多数伯酰胺在直接硝化时分解。在浓硝酸作用下，伯脂肪族胺也分解。

同样，与硝酸共热时，伯芳香族胺进行复杂的反应。但蒽醌，吡啶和噻唑的胺衍生物是例外：这些化合物上的氨基能为混合硝化剂所分解[三]。这个现象早就为人注意了[27]，当时提出了下述的硝化β-氨基蒽醌的方法[四]：



[一] 指(酰)氨基上有一个氢被烃基取代的酰胺。——译者注

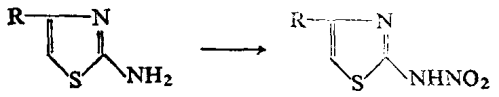
[二] 此处原文误为伯酰胺。——译者注

[三] 从前后文看，此处的“分解”似应理解为“硝化”。——译者注

[四] 此处没有说明该方法的具体内容，根据前后文看，似指用混酸硝化。——译者注

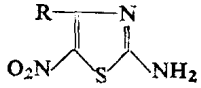
还有人注意到吡啶的氨基衍生物也能以同样的方法硝化[28]。例如，硝硫混酸能将α-氨基吡啶转变成α-硝氨基吡啶。

有的研究者发现，用二倍过量的混合硝化剂，能将氨基噻唑及其同系物以同样的方法硝化[29]。



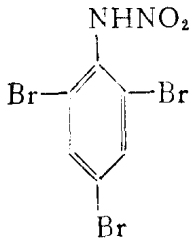
(Ⅰ)

当采用化学计算量的硝酸时，除了生成化合物（Ⅰ）外，还生成一定量的化合物（Ⅱ），（Ⅱ）是由于环上被硝化生成的。后来的研究[30]指出，用含水10～30%的混合硝化剂处理氨基噻唑，也能得到化合物（Ⅱ）。

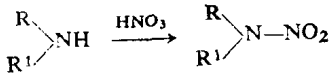


(Ⅱ)

较早的时候发现，用硝酸和醋酸酐处理某些环上难于硝化的苯胺衍生物，易于生成N-硝胺。例如，有人从2,4,6-三溴苯胺制得了相应的硝胺[31]：



用硝酸直接硝化仲胺一般是成功的。



(2)

值得注意的是，将>NH基转变成>N—NO_2基并不总是实际可行的。早在1916年，就有人注意到下述事实[32]：>NH基如果具有亚氨基（例如—CO—NH—CO—）的性质，它是不易被硝化的；而如果具有（酰）氨基（例如—CO—NH—CH_2—）的特征，则易被硝化。后来的研究者[33,34]发展了这个观察到的实验结果，并导致发现，带有>NH基的很弱的碱性胺（例如—CH_2—NH—CH_2—类型的胺），比具有同样基团的强碱较易被硝化。强碱的硝化需加入催化剂（例如$ZnCl_2$，HCl；这将在后面各章中讨论），而弱碱不需催化剂即可被硝化。例如R—CH_2—NH—CH_2—R类型的胺（其中R=CN，COOH或$CONH_2$），即一种碱性被显著减弱了的胺，能较容易地被硝化。

在某些更复杂的情况下，仲胺能用混合硝化剂直接硝化。例如以硝酸、醋酸酐和氯化锌作用于二乙醇胺，可制得N-硝基-二乙醇胺二硝酸酯（DINA）● （这将在第18页较详细的论及）。

● 原书对有机化合物的命名，不甚统一。译者在尊重原文的基础上，尽量予以统一。为避免误会，译者对某些化合物中取代基的位置也予以标注。——译者注

某些胺在硝解时发生直接硝化，硝化时伴随有碳氮原子间键破裂的分子的部分降解（第 20 页）。

1-2-2 间接硝化

1. 胺的硝酸盐通过“脱水”硝化

此法一般用于硝化伯胺（3）（特别是用于制备硝基胍、硝基脲等）和硝化仲胺（4）：

$$RNH_3^{\oplus}NO_3^{\ominus} \xrightarrow{-H_2O} RNH{-}NO_2 \qquad (3)$$

$$\begin{matrix} R \\ R^1 \end{matrix}\!\!>\!NH_2^{\oplus}NO_3^{\ominus} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} R \\ R^1 \end{matrix}\!\!>\!N{-}NO_2 \qquad (4)$$

此法曾被用于制备二甲基硝胺及 N-硝基哌啶[35]，但得率甚低。此时系采用醋酸酐作为脱水介质。

有人发现，往醋酸酐中加入氯化锌或氯化氢，可大大提高硝胺的得率[33,36]。这时用二甲胺制造二甲基硝胺的得率可达65%。这些添加剂作用的实质，在于减弱胺的碱性，因而根据前述的原则，硝基即易进入胺中。这一点，不是没有可能的。

胺的硝酸盐“脱水”的另一个方法，是用浓硫酸处理。此法用于大规模制造像硝基胍这样一类的伯硝胺● （第 35 页）。

2. 伯胺经过酰化后硝化

此法是先将伯胺酰化导入乙酰基或乙二酰基，然后将所得的仲酰胺● 按反应（1）硝化。硝化产物再行碱性水解，以得到伯硝胺：

$$RCON\!\!<\!\!\begin{matrix} NO_2 \\ R^1 \end{matrix} \longrightarrow RCOOH + HN\!\!<\!\!\begin{matrix} NO_2 \\ R^1 \end{matrix} \qquad (5)$$

用氯代甲酸乙酯处理伯胺，使之转变成氨基甲酸乙酯的方法，是被广泛采用的。此时得到的 N- 取代的氨基甲酸乙酯，可通过用硝基取代氮原子上的活泼氢而被硝化。然后将硝化产物进行碱性水解，结果生成伯硝胺的盐和碱，酸化后即可得到游离的伯硝胺。

根据资料[37]，此类型的反应可用甲胺的硝化来说明（6）：

$$CH_3NH_2 \xrightarrow{ClCOOC_2H_5} CH_3NH{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{HNO_3} CH_3{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{N}}{-}COOC_2H_5$$

$$\xrightarrow{2NH_3} CH_3{-}N{=}NO_2^{\ominus}NH_4^{\oplus} + NH_2{-}COOC_2H_5 \qquad (6)$$

$$\downarrow HCl$$

$$CH_3NH{-}NO_2 + NH_4Cl$$

这个方法后来被研究出用来生产一些以前未能制得的硝胺[38]。

● 此处原文误为伯胺。——译者注

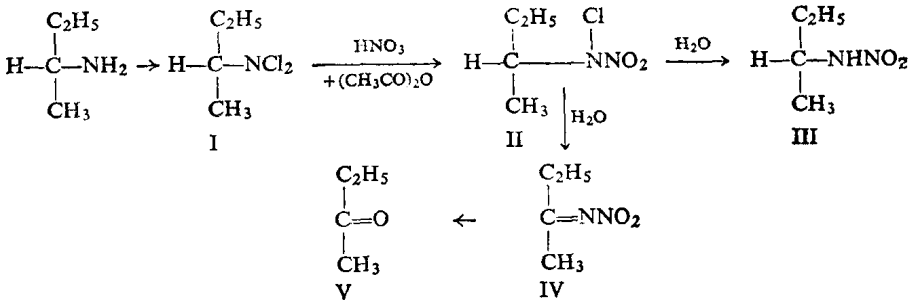
● 此处原文误为仲胺。——译者注

3. 通过氯胺生成硝胺

最初提出此法时，是用硝酸银作用于氯胺以制硝胺[39]：

$$RNHCl+AgNO_3\longrightarrow RNHNO_2+AgCl$$

后来曾研究出一个在醋酸酐存在下，用硝酸作用于氯胺以制得硝胺的新方法[40]。这方法一个典型的例子是由二氯胺（Ⅰ）制备另-丁基硝胺（Ⅲ）：



中间产物（Ⅱ）是不稳定的，它在水中水解生成化合物（Ⅲ）和（Ⅳ），后者（另-亚丁基硝胺●）也不稳定，能继续分解为丁酮-〔2〕(Ⅴ)。

胺硝化时生成中间产物氯胺，这说明了如上所指出的盐酸在胺的硝化中的催化作用。又有人[41]提出下述反应机理：

$$2HCl+2HNO_3+3(CH_3CO)_2O\longrightarrow 2CH_3COOCl+N_2O_3+4CH_3COOH \qquad (a)$$

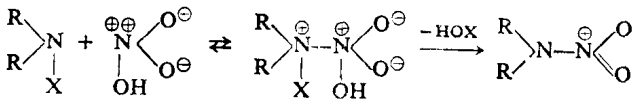
$$R_2NH+CH_3COOCl\longrightarrow R_2NCl+CH_3COOH \qquad (b)$$

$$R_2NCl+HNO_3\longrightarrow R_2NNO_2+HOCl \qquad (c)$$

$$HOCl+(CH_3CO)_2O\longrightarrow CH_3COOCl+CH_3COOH \qquad (d)$$

在硝酸存在下，盐酸与醋酸酐反应生成醋酸氯——一个含有氯阳离子的化合物（a），然后醋酸氯再转变成氯胺（b），氯胺再硝化成硝胺（c）。

胺的硝化机理目前还不能圆满解释。有的研究者假定[34,42]，仲胺（也可能还包括仲酰胺）硝化时，生成胺与硝酸组成的中间络合物。也许是先形成N—N键，然后失去HOX（7）：



(7)

在催化反应中，X代表Cl；在非催化反应中，X代表H。

但是上面假定的反应历程存在一个缺点，就是忽略了硝酰阳离子（NO_2^+）对反应的影响，而如本书第一册硝化理论那一章所阐明的，硝酰阳离子对于这样一个反应，是极为重要的。对胺的硝化，另一些研究者提出了下述的另一种反应历程，此历程似乎可能性较

● 此名称原文有误，现用名称是按化合物的结构定出的。——译者注

大[43]。历程（8）导致生成硝胺，历程（9）导致生成胺的硝酸盐：

$$>\!\underset{\underset{H}{|}}{N} + NO_2^{\oplus} \rightleftarrows >\!\overset{\oplus}{\underset{\underset{H}{|}}{N}}\!-NO_2 \rightleftarrows >\!N-NO_2 + H^{\oplus} \qquad (8)$$

$$>\!\underset{\underset{H}{|}}{N} + HNO_3 \rightleftarrows >\!\underset{\underset{H}{|}}{N}\cdots\cdots HONO_2 \rightleftarrows >\!\overset{\oplus}{N}H_2 + NO_3^{\ominus} \qquad (9)$$

对难于硝化的强碱性胺，反应（9）优于反应（8）。与此同时，还应提请人们注意反应（9）的可逆性。事实上，如人们所知，像硝基胍或N-硝基氨基甲酸乙酯这样一些硝胺，它们在硫酸存在下，表现出硝化性能，犹如具有能放出硝酰阳离子（$NO_2^{\oplus}$）或硝酸分子的作用。

4. 通过硝解的硝化

“硝解”这个术语通常用于这样一种硝化机理，在这种硝化中，发生C—N键的破裂，同时生成硝胺和醇，随后醇又被酯化：

$$R_2NCH_2R^1 + HONO_2 \rightarrow R_2N-NO_2 + HO-CH_2R^1 \xrightarrow{HNO_3} NO_2-O-CH_2R^1 \qquad (10)$$

硝解也可以按反应（11）进行而不生成醇，但这时可能由于硝酸根阴离子（$NO_3^{\ominus}$）作用于游离的烃基阳离子而生成硝酸酯：

$$R_2N-CH_2R^1 + NO_2^{\ominus} \rightarrow R_2-\overset{\oplus}{\underset{\underset{NO_2}{|}}{N}}-CH_2R^1 \rightarrow R_2N-NO_2 + \overset{\oplus}{C}H_2R^1 \xrightarrow{NO_3^{\ominus}} O_2N-O-CH_2R^1 \qquad (11)$$

根据上述反应式推测，酰胺硝化时，可能按反应（12a）或（12b）生成硝胺或硝酰胺：

$$X-CO-NR_2 \rightarrow X-COOH + R_2N-NO_2 \qquad (12a)$$

$$X-CO-N\!\begin{cases}NO_2\\R\end{cases} + ROH \qquad (12b)$$

硝化含有基团$-CH_2-\underset{\underset{CH_2}{|}}{N}-CH_2-$的六亚甲基四胺以制黑索金，也是一个硝解反应。由于三个C—N键中的一个破裂，除了生成黑索金外，还生成甲二醇二硝酸酯：

$$CH_2\!\begin{cases}ONO_2\\ONO_2\end{cases}$$

5. 制备硝胺的其他方法

不用硝酸处理胺，也能制得某些硝胺。这方面一个经典的例子就是制造黑索金的所谓“E法”，该法系将多聚甲醛和硝酸铵的混合物脱水以制得硝胺，即既不用胺，也不用硝酸而制得硝胺（这将在第96页较充分的讨论）。当需要制备芳香环上不被硝化的硝胺时（用

硝酸硝化时，芳香环易被硝化），可采用班伯格法[45]，此法系将重氮化合物氧化以制得硝胺(13)。

$$C_6H_5N{=}NOK \xrightarrow{K_3Fe(CN)_6} C_6H_5NK{-}NO_2 \xrightarrow{HCl} C_6H_5NH{-}NO_2 \qquad (13)$$

§1-3 做为炸药的硝胺

由于 $N{-}NO_2$ 原子团能产生为 $C{-}NO_2$ 原子团两倍体积的氮气，所以硝胺与硝基化合物不同，前者的氧平衡较好。但是硝胺的氧平衡较硝酸酯差。

就爆炸强度而言，硝胺介于硝基化合物和硝酸酯之间。其他性能，如化学安定性、冲击感度和摩擦感度等，硝胺也处于中等位置。

参考文献

1. W. COSTAIN and E. G. COX, *Nature* 160, 826 (1947).
2. F. J. LLEWELLYN and F. E. WHITMORE, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1316.
3. R. N. JONES and G. D. THORN, *Can. J. Research* **27 B**, 828 (1949).
4. E. C. C. BALY and C. M. DESCH, *J. Chem. Soc.* **93**, 1747 (1908).
5. A. P. N. FRANCHIMONT and H. J. BACKER, *Rec. trav. chim.* **32**, 327 (1913)
6. M. CARMACK and J. J. LEAVITT, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1221 (1949).
7. B. B. COREY, A. O. DEKKER, E. W. MALMBERG, A. L. LE ROSEN and W. A. SCHROEDER, Report No. P.B. 18856, Dept. of Commerce, Washington D.C.
8. E. LIEBER, D. R. LEVERING and L. J. PATTERSON, *Anal. Chem.* 23, 1594 (1951).
9. G. S. SALYAMON and N. G. YAROSLAVSKII, *Sbornik Statei Obshch. Khim.* **2**, 1325 (1953); G. S. SALYAMON and YA. BOBOVICH, *ibid.* **2**, 1332 (1953).
10. L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London, 1958.
11. A. HANTZSCH and F. E. DOLLFUS, *Ber.* **52**, 258 (1902).
12. H. EULER, *Ber.* **39**, 1607 (1906).
13. M. I. GILLIBRAND and A. H. LAMBERTON, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1883.
14. H. VAN ERP, *Rec. trav. chim.* **14**, 40 (1895).
15. H. J. BACKER, *Die Nitramine-Ahrens Sammlung* **18**, Stuttgart, 1912.
16. A. P. N. FRANCHIMONT, *Rec. trav. chim.* **29**, 296 (1910).
17. E. BAMBERGER and K. LANDSTEINER, *Ber.* **26**, 490 (1893).
18. E. D. HUGHES and C. K. INGOLD, *Quart. Rev.* **6**, 34 (1952).
19. A. HANTZSCH and W. V. METCALF, *Ber.* **29**, 1680 (1896).
20. J. BARROTT, M. I. GILLIBRAND and A. H. LAMBERTON, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1282.
21. H. VAN ERP and A. P. N. FRANCHIMONT, *Rec. trav. chim.* **14**, 224 (1895).
22. W. C. COPE and J. BARAB, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 2552 **(1916)**; see also K. LEHMSTEDT and O. ZUMSTEIN, *Ber.* **58**, 2024 (1925).
23. E. BAMBERGER, *Ber.* **30**, 1248 (1897).
24. T. S. STEVENS, according to A. H. LAMBERTON [43].
25. D. WOODCOCK, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1635.
26. A. H. LAMBERTON, C. LINDLEY, P. G. OWSTON and J. C. SPEAKMAN, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1641.
27. R. SCHOLL *et al.*, *Ber.* **37**, 4427 **(1904)**; R. SCHOLL and A. KRIEGER, *ibid.* **37**, 4681 (1904).
28. A. E. CHICHIBABIN and B. RAZORENOV, *Zh. Russ. Khim. Obshch.* **47**, 1280 (1915).
29. K. GANAPATHI and A. VENKATARAMAN, *Proc. Indian Acad. Sci.* **22** A, 343 (1945).
30. J. B. DICKEY, E. B. TOWNE and G. F. WRIGHT, *J. Org. Chem.* **20**, 499 (1955).
31. K. J. P. ORTON, *J. Chem. Soc.* **81**, 806 (1902).
32. A. P. N. FRANCHIMONT and J. V. DUBSKY, *Rec. trav. chim.* **36**, 80 (1916).
33. W. J. CHUTE, G. E. DUNN, J. C. MACKENZIE, G. S. MYERS, G. N. R. SMART, J. W. SUGGITT and G. F. WRIGHT, *Can. J. Research* **26 B**, 114 (1948).
34. G. E. DUNN, J. C. MACKENZIE and G. F. WRIGHT, *ibid.* **26 B**, 104 (1948).
35. E. BAMBERGER and A. KIRPAL, *Ber.* **28**, 462, 535 (1895).
36. W. J. CHUTE, K. G. HERRING, L. E. TOOMBS and G. F. WRIGHT, *Can. J. Research* **26 B**, 89 (1948).

37. A. P. N. FRANCHIMONT, *Rec. trav. chim.* **13**, 308 (1894).
38. R. C. BRIAN and A. H. LAMBERTON, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1633.
39. A. BERG, *Ann. Chim.* [7] **3**, 358 (1894).
40. J. C. MACKENZIE, G. S. MYERS, G. N. R. SMART and G. F. WRIGHT, *Can. J. Research* **26 B**, 138 (1948); G. S. MYERS and G. F. WRIGHT, *ibid.* **26 B**, 257 (1948); G. N. R. SMART and G. F. WRIGHT *ibid.* **26 B**, 284 (1948); J. W. SUGGITT, G. S. MYERS and G. F. WRIGHT, *J. Org. Chem.* **12**, 373 (1947).
41. G. F. WRIGHT in H. GILMAN'S *Organic Chemistry*, Vol. IV, p. 951, J. Wiley, New York, 1953.
42. G. S. MYERS and G. F. WRIGHT, *Can. J. Research* **26 B**, 257 (1948).
43. A. H. LAMBERTON, *Quart. Rev.* **5**, 75 (1951).
44. R. P. LINSTEAD, unpublished; quoted by A. H. LAMBERTON [43].
45. E. BAMBERGER and L. STORCH, *Ber.* **26**, 471 (1893); E. BAMBERGER, *ibid.* **27**, 359 (1894); **55**, 3383 (1922).

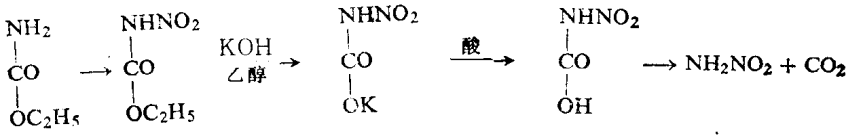
第二章　脂肪族硝胺和硝酰胺

§2-1　硝胺（硝酰胺）

$NH_2—NO_2$

熔点72～73℃（分解）

$NH_2—NO_2$是最简单的硝胺之一，它是分解N-硝氨基甲酸乙酯所得的产物[1]：



(14)

这个化合物的结构曾经是一个争论的问题[2]。后来用带有示踪原子N^{15}的硝胺进行实验[3]，证明了下述结构式[4]：

$$NH_2NO_2 \rightleftarrows NH{=}NO(OH)$$

一个精心设计的制造硝胺的方法可参考文献〔5〕。此法所得产物含有约1%的酸性杂质，可能是未起反应的N-硝氨基甲酸乙酯[6]。

硝胺是重要炸药——硝基胍分解的中间产物，它也存在于硝基脲的水溶液或硝基脲的硫酸溶液中[7]。

有人认为在硝酸铵的过量浓硫酸溶液中，硝酸铵能脱水生成硝胺：

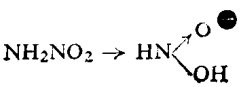
$$NH_4NO_3 \rightarrow NH_2NO_2 + H_2O \qquad (15)$$

资料〔8〕叙述的实验结果支持这个假定。将硝酸铵的硫酸溶液加热至150℃，不能蒸出硝酸，但放出氧化亚氮，这可能是由于硝胺分解所产生。然而若将溶液在90～120℃间保持较长时间，则能够蒸馏出硝酸。据研究者推测，这是由于硝胺与水按反应式(16)发生反应所致：

$$NH_2NO_2 + H_2O \longrightarrow NH_3 + HNO_3 \qquad (16)$$

硝胺具有爆炸性能，但由于很多原因，它没有任何实用价值。首先因为它具有很高的反应能力而减损了它的化学安定性。它在低如熔点时即分解。室温时，它缓慢分解成氧化亚氮和水。加热至60～65℃时，它在水溶液中即分解。与浓硫酸接触时，它爆炸性地分解。

一些研究者[9,10]研究了在各种溶剂中，在碱的作用下，硝胺分解的动力学。实验中采用的碱是二甲基苯胺。有人认为硝胺的分解通过形成酸式进行[11]：



● 此处原文有误，应为 $HN{=}N\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ OH\end{matrix}$。——译者注

酸式硝胺与碱B的反应可能如下进行：

$$B + HN{=}NO{\cdot}OH \rightarrow BH^{\oplus} + N_2O + OH^{\ominus} \rightarrow B + H_2O + N_2O$$

分解的速度和活化能，在很大程度上取决于所用溶剂的类型。

2 甲基硝胺

$CH_3NH{\cdot}NO_2$

熔点 38℃

甲基硝胺是一个比特屈儿强但比黑索金弱的烈性炸药。但主要由于制备它的成本过高，所以没有实用价值。制备甲基硝胺时，首先要将甲胺转变成氨基甲酸乙酯，再转变成后者的硝基衍生物，然后将其水解成甲基硝胺。同样，二硝基二甲基乙二酰二胺水解也能得到甲基硝胺（第37页）。

甲基硝胺很易溶于水、乙醇、氯仿及苯中，但较难溶于乙醚。甲基硝胺是一个强酸，易形成盐，包括爆炸性的盐。即使在碱存在下，它也不被沸水分解，但在蒸馏时易于破坏，此时生成熔点为57℃的二甲基硝胺 $(CH_3)_2N{\cdot}NO_2$、甲醇、氧化亚氮和多种其他产物。

甲基硝胺与浓硫酸接触时，爆炸性地分解。苯胺与特屈儿反应时，放出甲基硝胺，同时生成一种二苯胺衍生物（第51页）。甲基硝胺与苦酰氯反应形成特屈儿。特屈儿的结构首先即是由这个合成证明的（第42页）。

§2-3 亚甲基二硝胺

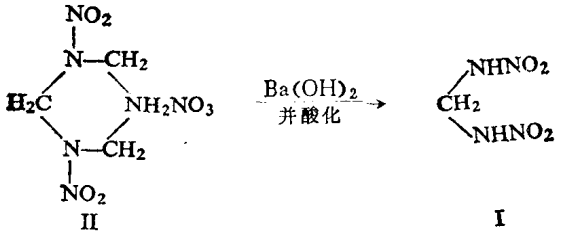
$NH{\cdot}NO_2$

CH_2

$NH{\cdot}NO_2$

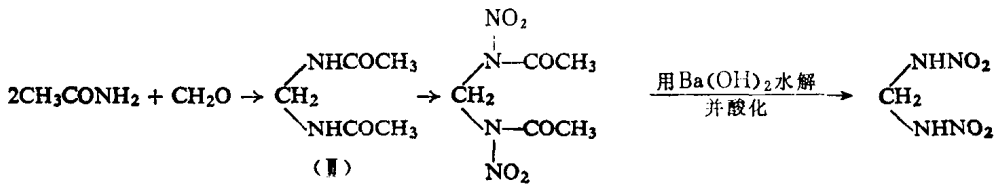
熔点 101℃

有人在研究硝化六亚甲基四胺制造黑索金时，曾分离出亚甲基二硝胺的钡盐[12]，他们还发现，将六亚甲基四胺于40℃溶于硝酸中时，生成产物（Ⅱ），用氢氧化钡水解（Ⅱ），生成亚甲基二硝胺的钡盐，由钡盐可得到游离的硝胺：



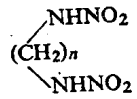
II　　I

另一些研究者[13]曾用亚甲基-双-N-乙酰胺（Ⅲ）合成出了亚甲基二硝胺：



上述合成可做为证明亚甲基二硝胺结构的根据。

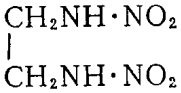
在强酸和强碱作用下，亚甲基二硝胺发生分解。虽然当 pH 介于 3～8 时，它易于分解；pH 为 5.4 时，分解速度最大；但当 pH 约为 1.0 和 10.0 时，它是尚稳定的[14]。亚甲基二硝胺的分解伴随放出氧化亚氮和甲醛。具有通式



的亚甲基二硝胺的同系物是远为稳定的。

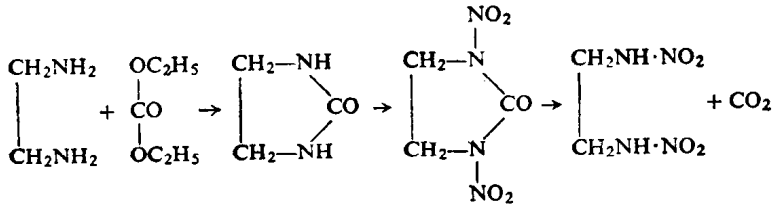
在乙醇钠的作用下，以氧化氮作用于丙酮，有人制得了亚甲基二硝胺的同分异构物——亚甲基二异硝胺的钠盐[15]。还有人指出[16]，用多聚乙醛代替丙酮，也能制得此化合物。现已证明，异硝氨基原子团的结构如同亚硝基羟胺。据有的资料记载，异硝胺及其盐具有起爆性能，这将在以后较充分的讨论（第 182 页）。

§2-4 乙烯二硝胺



熔点 175～176℃

有人用硝硫混酸硝化乙烯脲制得了乙烯二硝胺（EDNA，海莱特（Haleite））[17]。〔根据资料〔18〕，乙烯脲可在 110℃（最初）至 240～250℃（最后）间，以脲作用于乙烯二胺制得，得率为理论得率。或者在 160～240℃间，以脲作用于乙二醇制得，得率为 55%。根据资料〔19〕，以碳酸二乙酯作用于乙烯二胺可制得乙烯脲，得率约 60%。〕水解硝化乙烯脲生成的 N，N′-二硝基乙烯脲，即可得到乙烯二硝胺。有人推荐用硝酸和醋酸酐的混合物硝化乙烯脲：

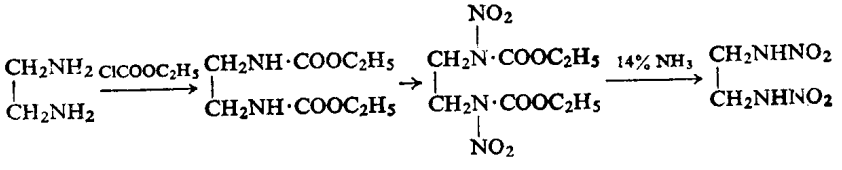


(17)

熔点 132～132.5℃　　熔点 211～212℃

N，N′-二硝基乙烯脲是很不稳定的，在水中被加热时易于水解。

制备乙烯二硝胺的另一个方法，是以氯代甲酸乙酯作用于乙烯二胺，然后用单一的98%硝酸硝化生成的乙烯-双-氨基甲酸乙酯（此法也可参见资料〔17〕），硝化产物再用 14%的氨溶液在约 90℃时水解：

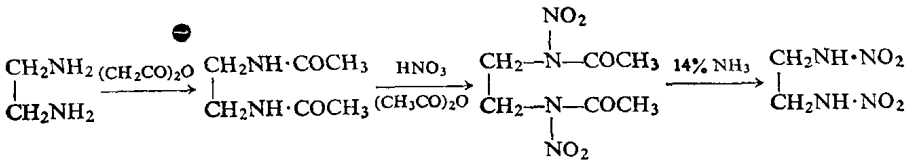


(18)

熔点 110℃　　熔点 82～83℃

根据资料〔19〕的数据，上述方法中的第二个的得率较高(按所用乙烯二胺计，为87%)。

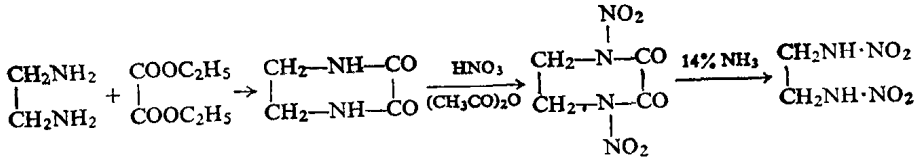
由乙烯二胺通过二乙酰基乙烯二胺（乙烯-双-乙酰胺）的途径制备乙烯二硝胺的得率也甚高。采用硝酸(98%）和醋酸酐的混合物硝化二乙酰基乙烯二胺〔19〕：



熔点 136℃

重要的是要记住，乙烯-双-乙酰胺不能用单一的硝酸或硝硫混酸硝化。硝化产物在室温下与30%NaOH溶液或约15%氨溶液作用，能迅速水解。

通过由乙烯二胺与乙二酸二乙酯作用生成乙烯乙二酰二胺，再用上述同样的方法硝化乙烯乙二酰二胺和水解硝化产物，也可制得乙烯二硝胺〔19〕：



熔点 275～285℃　　熔点 197～198℃

乙烯乙二酰二胺的制法较早是由资料〔21〕提出的，它不能用单一的98%硝酸或硝硫混酸硝化。

乙烯二硝胺用下述方法以工业规模生产：在温度不高于10℃下，一份乙烯脲加入到10份下述成分的硝硫混酸中：

HNO_3 15.4%，H_2SO_4 74.0%，H_2O 10.6%

乙烯脲全部加完后，将反应液倾入冰水中。将沉淀出的N，N′-二硝基乙烯脲过滤，小心洗涤后加入沸水中。水解时，放出二氧化碳。沸腾至所有的气体全部放出后，将溶液冷却，此时乙烯二硝胺呈白色有光泽的菱形结晶析出，其比重为1.75。结晶过滤出后用冷水洗涤，然后在50℃下干燥。

资料〔22〕曾推荐将乙烯二硝胺用做猛炸药。乙烯二硝胺不溶于乙醚，但溶于硝基苯及二氧六环，它的溶解度列于表1。

表1　乙烯二硝胺的溶解度

温度(℃)	100克溶剂中的溶解量(克)	
	水	95%乙醇
25	0.3	1.25
50	1.25	3.45
75	4.95	10.1
95	16.4	—

● 此处原文有误，应为 $(CH_3CO)_2O$。——译者注

乙烯二硝胺不吸湿，在室温下的潮湿大气中，吸湿量仅0.01%。乙烯二硝胺是强酸，易形成盐。其钾盐能从乙醇中重结晶。银盐和铅盐的冲击感度甚高（与雷汞相近），但无起爆性能。乙烯二硝胺无明显的毒性。

乙烯二硝胺的化学安定性尚高，它在水中长期沸腾仅有微量分解。在稀硫酸中沸腾时分解，放出氧化亚氮，乙醛和乙二醇。

据报导[22]，乙烯二硝胺的爆发点为180℃，即与硝化甘油相近。在120℃加热时，它的安定性与特屈儿同级。

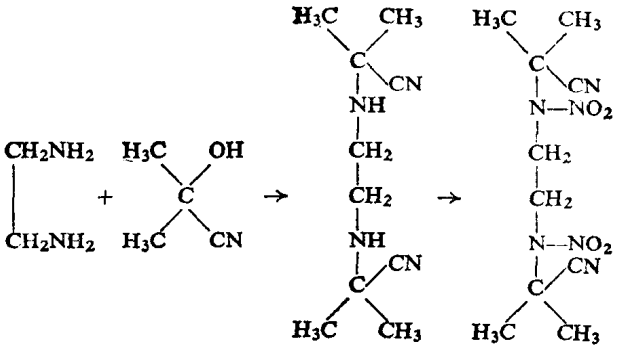
乙烯二硝胺是一个猛烈的炸药，它的爆热为1267千卡/公斤，爆炸气体产物的体积●（V_0）为908升/公斤，密度1.55时的爆速为7750米/秒。

在100毫米氮气压和174～178℃下，乙烯二硝胺的热分解是一级反应，其活化能为30.5千卡/克分子，$\log B = 12.8$[23]。

乙烯二硝胺具有十分不平常的和有价值的爆炸性质，它比特屈儿更猛烈，而冲击感度远比特屈儿小（与苦味酸相同），但它的酸性限制了它的大规模的应用，在这方面它类似苦味酸。即使如此，在美国，乙烯二硝胺已被用为军用炸药，定名为海莱特。第二次世界大战期间，美国采用上述的按反应式(17)的方法生产乙烯二硝胺。

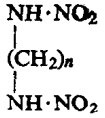
由乙烯二胺衍生的其他硝胺

以丙酮偕醇腈作用于乙烯二胺和它的同系物（如二乙烯三胺等），然后用硝酸和醋酸酐的混合物硝化所得的产物，制得了一系列新的硝胺——乙烯二硝胺的衍生物[24]。在CH_3COCl或HCl或$ZnCl_2$的存在下，硝化得率可高达76%。这些硝胺中最简单的例子是化合物Ⅱ，它按如下步骤制得：



熔点 54.5～56℃　　熔点 212℃(分解)

（Ⅰ）　　（Ⅱ）

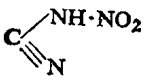
乙烯二硝胺较高级的同系物  是具有下述熔点的结晶物质：

n数	3	4	5
熔点(℃)	69	163	60

这些化合物的爆炸性质尚未被研究。

● 即比容。——译者注

§2-5 硝基氰胺[●]



熔点 137～138℃

以无水氯化氢作用于硝基氰氨银的乙腈溶液，分离出了硝基氰胺[25]。硝基氰胺具有爆炸性质，但由于制造困难而没有实用价值。不过它的盐类可能有实际价值。这些盐和它们的制法，将在起爆药各章中予以讨论（第174页）。

§2-6 硝基胍

I　　II

（I与II成互变异构）熔点 232℃和257℃

以无水硝酸或硫酸作用于硝酸胍制得了硝基胍[26]。以硫酸作用于硝酸胍以制硝基胍的方法，已发展成为生产硝基胍的工业制法。资料[27]叙述的制造硝基胍的方法，其原理有所不同。此法系以无水硝酸作用于硫酸胍，而硫酸胍则是以硫酸处理双氰胺制得。

自本世纪开始以来，人们就集中注意了硝基胍的爆炸性质。曾经多次提议将硝基胍做为各种猛性混合炸药（例如含硝酸铵、硝酸胍及硝基胍的三元可熔混合炸药——阿尔比特(Albit)[●]）的一个组份。第一次世界大战前，用硝基胍装填的导爆索，在法国矿山中使用。

第二次世界大战前，硝基胍用做猛炸药是有限的，但由于第二次世界大战期间，很广泛地采用了无焰的和烧蚀性比较小的含硝基胍、硝化纤维素、硝化甘油和硝化二乙二醇的火药，这使得硝基胍获得了很大的重要性。早在1901年就有人指出[28]将硝基胍做为发射药的一个组份，它的烧蚀性很小。自那时起，人们对于将硝基胍做为发射药组份的兴趣日益增长。但最初硝基胍没能实际应用于发射药中，因为它不能与胶化发射药形成溶液，因而与胶体不发生关系，这使得发射药变脆。在硝化纤维素发射药中，这点特别明显。然而有人提请人们注意这样一个事实：硝基胍与完全胶化的硝化甘油发射药结合而不过多降低发射药的弹性和机械强度是可能的。当利用大气中的氮生产硝基胍的方法（由氰胺出发）得到发展以及硝化二乙二醇用做完全胶化的双基发射药的一个组份，而这种发射药由于具有比硝化甘油发射药较大的弹性和机械强度而引人注目时，将硝基胍用于发射药的想法乃得以实现。

2-6-1 物理性质

硝基胍存在两种晶型。α-型硝基胍系以硫酸作用于硝酸胍，然后用水沉淀出产物所制得。从水中得到的α-型硝基胍是具有良好弹性的长针状结晶。硝化硫酸胍与硫酸铵的混合

● 也称硝氨基氰或硝基氰酰胺。——译者注

● 见第三篇第一章。——译者注

物（此混合物系以硫酸作用于双氰胺制得），可得到单一的β-型硝基胍，或者是含有一定量α-型硝基胍的β-型硝基胍。从水中结晶出的β-型硝基胍是细长的平板状结晶。将β-型硝基胍溶于硫酸中然后用水沉淀，它可转变成α-型硝基胍。硝基胍的二种晶型在同样的温度下熔化。某些研究者引用了不同的熔点值：232、246和257℃。

二种晶型的硝基胍在水中的溶解度稍有不同，但两种晶型不能在水中相互转化。在25℃及100℃时，α-型硝基胍在水中的溶解度分别为4.4克/升和82.5克/升。在25～100℃范围内，β-型硝基胍在水中的溶解度较大。

制造细粉末状硝基胍的问题是很重要的，因为只有这种硝基胍才适于与胶化发射药（硝化甘油或硝化二乙二醇火药）结合。迅速冷却硝基胍的水溶液，可得到很细的结晶，但对于做为发射药组份来说，仍然过粗。将热的硝基胍溶液喷于冷的金属表面上，让喷成的液滴通过一个与冷空气逆流的塔，或者令硝基胍从含有能控制晶粒大小的物质的溶液中结晶，都能得到所要求的细粉末状的硝基胍。

资料〔30〕记述了制造细结晶和流散性硝基胍的方法：先制得硝基胍的热饱和水溶液，然后将其倾入冷甲醇中。此时90%的硝基胍沉淀为细结晶。从含10%硝基胍的溶液中蒸馏出甲醇，留下的水溶液用于再一次溶解硝基胍。水与甲醇最好的比例（体积比）介于1:2至1:1之间。

硝基胍结晶的假密度为0.96，但通常工业硝基胍的假密度仅0.25，从甲醇中迅速结晶出的硝基胍的假密度约为0.40。

硝基胍在有机溶剂中的溶解度是有限的。硝基胍在各种溶剂：水，丙酮，甲醇，乙醇，醋酸乙酯，乙醚，苯，甲苯，吡啶，氯仿，四氯化碳和二硫化碳中的溶解度都是很小的[31]。其中以在吡啶中的溶解度最大——19℃时每100毫升溶解1.75克。

一份硝基胍溶于11份沸水或375份20℃的水中。在90～100℃间，溶解度增加得最快。

硝基胍溶于浓酸中形成不稳定的盐。资料〔32〕报导了硝基胍在硫酸中的溶解度（见表2）。

有人经过对多个含有硝基胍的系统的研究[33]，发现了下述二元和三元低共熔混合物，如表3所示。

硝基胍的紫外吸收光谱首先由资料〔34〕报导。图4所示的是根据资料〔35〕的研究结果所绘出的硝基胍的光谱曲线。在中性水溶液中，曲线有两个吸收峰，分别位于约210毫微米

表2　硝基胍在硫酸中的溶解度

硫酸浓度(%)	100毫升酸中硝基胍的溶解量(克)	
	0℃	25℃
45	5.8	10.9
40	3.4	8.0
35	2.0	5.2
30	1.3	2.9
25	0.75	1.8
20	0.45	1.05
15	0.30	0.55
0	0.12	0.42

表3　含硝基胍的低共熔混合物

组　分	低共熔物中硝基胍的含量(%)	低共熔物的凝固点(℃)
硝基胍＋硝酸铵	20	131.5
硝基胍＋硝酸胍	41	166.5
硝基胍＋硝酸胍＋硝酸铵	17.5%的硝基胍和22.5%的硝酸胍	113.2

和 265 毫微米处。在水溶液中加入盐酸，对吸收曲线没有影响，但在 1*N* 的 NaOH 溶液作用下，吸收曲线上的两个吸收峰转变成一个，位于约 250 毫微米处。这些变化可能是由于硝基胍的互变异构变化所引起的，但是也有人认为硝基胍可能是一个共振混合物[36]。硝基胍的结构将在以后讨论。在红外光谱中，硝基胍产生硝基-NO_2 的非对称振动吸收谱带，但其频率远离硝胺中硝基的平均频率（硝基胍的非对称振动频率约为 1635 厘米$^{-1}$，硝胺的非对称振动频率，一般正常值为 1560 厘米$^{-1}$）。这种偏离可以用硝基胍存在互变异构形式予以解释[37]。

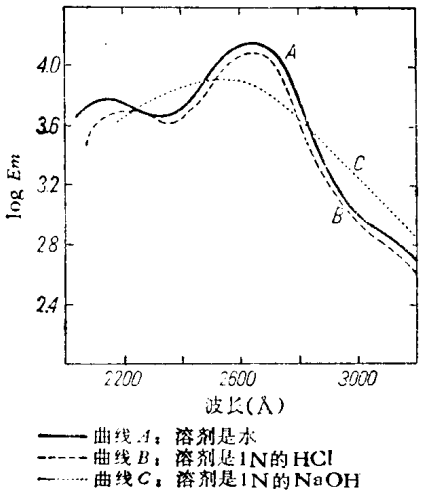
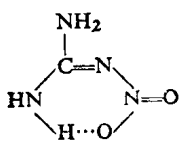


图 4　硝基胍的光谱[35]

2-6-2 化学性质

过去曾错误地将硝基胍的结构式写成是N-亚硝基化合物[26]。后来，才认为硝基胍是硝胺[38~40]。开始有人对硝基胍提出了一个硝亚胺的结构（Ⅱ）（第 28 页）。再后，又有人根据硝基胍具有成盐能力这一点，推断它具有伯硝胺的结构（Ⅰ）（第 28 页）。更后，一些研究者以硝酸汞作用于硝基胍水溶液，制得了络合汞盐，并研究了它的爆炸性质[41]。硝基胍与其他金属不生成盐。后来，又有了新的看法[42,43]，即硝基胍具有硝亚胺的结构（Ⅱ），只有在碱作用下，才具有硝胺的结构。这个新的看法是根据从浓碱溶液中能沉淀出未变化的硝基胍而不是硝基胍的盐这一事实得出的。此外，将新制备的硝基胍碱溶液进行电位滴定，溶液中也没有显现酸性官能团，这和熟知的装硝基胍的金属容器不受腐蚀是相吻合的。再有，还有人发现[42]，将硝基胍的稀碱溶液（0.1 *N* NaOH）在减压下（为了移走挥发性物质，如 NH_3）保持长时间（10～20 小时）后进行电位滴定，结果证明，被溶解的物质的性能如同酸一样。这些研究者认为，这是因为在碱性介质作用下，硝亚胺式（Ⅱ）转变成硝胺式（Ⅰ）所致。后来，有些人在测定硝基胍偶极矩的基础上得出结论：硝基胍具有硝亚胺结构，或者能形成共振混合物[45]。这个观点也为其他人所证实[46]。此外，有人在研究了硝基胍的红外吸收光谱后发现，硝基胍及其一系列衍生物中含有氢键：



硝基胍有弱碱性，这使它具有与强酸形成盐的能力。例如它与浓硫酸形成硫酸盐。硝基胍与浓硫酸共热时水解，放出氧化亚氮和二氧化碳，前者大概是由硝胺水解产生，后者大概是由氰胺水解产生。氰胺分解时也生成氨。

$$NH_2-C(=NH)-NHNO_2 \rightarrow NH_2NO_2 + NH_2CN \qquad (19)$$

$$NH_2NO_2 \rightarrow N_2O + H_2O \qquad NH_2CN \xrightarrow{+2H_2O} 2NH_3 + CO_2 \qquad (20)$$

硝基胍的浓硫酸溶液在室温下放置一定时间后也会水解，这时用水冲稀溶液不能再沉淀出硝基胍。

新制备出的硝基胍的硫酸溶液中不含游离的硝酸，但当溶液中存在易被硝化的物质时，此溶液的性能如同含有硝酸一样。例如，这种溶液能硝化苯酚，乙酰苯胺和3-苯基丙烯酸。在汞存在下，此溶液能以同硝酸一样的方式，在氮量计中反应放出氧化氮。因此，在一定条件下，硝基胍的硫酸溶液可做为混合硝化剂。

对上述现象的一种解释是：在易被硝化的物质存在下，硝胺● 水解形成硝酸[43]：

$$NH_2NO_2 + H_2O \longrightarrow NH_3 + HNO_3 \qquad (21)$$

对上述现象晚近的另一种解释是：在硫酸作用下，硝基胍具有放出硝酰阳离子 NO_2^+ 的能力[48]。

在氨的水溶液的作用下，硝基胍的分解也按反应式(19)及(20)进行。

碱作用于硝基胍时，能使硝基胍水解，形成氨、硝基脲和硝基脲的分解产物[42]。

硝基胍在沸腾的水溶液中具有很高的稳定性，但长时间连续的沸腾会放出少量的氨，这可能是由于硝基胍按反应式(22)分解所致：

$$NH_2-C(=NH)-NH-NO_2 \rightarrow NH_3 + HNCN-NO_2 \qquad (22)$$

硝基氰胺

反应(22)形成的氨会引起反应(19)形成的硝胺分解。

沸腾硝基胍的碳酸铵水溶液，也会引起硝基胍按反应式(19)分解，并放出氧化亚氮和氨，氨和反应(19)形成的氰胺化合，几乎可定量的生成碳酸胍。

在脂肪族伯胺水溶液存在下，硝基胍按反应(22)分解，放出氨，而硝基氰胺则与伯胺化合生成烷基硝基胍，也就是N-甲基-N′-硝基胍：

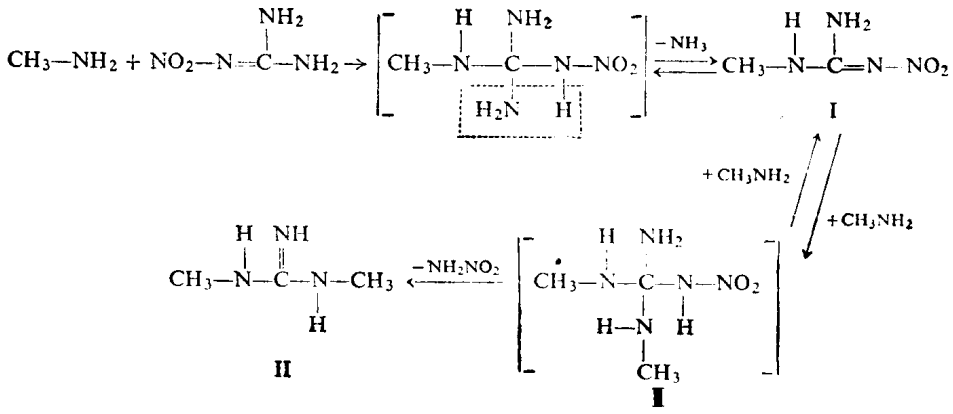
$$HNCN-NO_2 + CH_3NH_2 \rightarrow CH_3NH-C(=NH)-NH-NO_2 \qquad (23)$$

有人提出了一个生成N-甲基-N′-硝基胍的不同的反应机理[49]：第一步是甲胺与硝亚胺式硝基胍加成，然后放出氨并形成甲基硝基胍(Ⅰ)。

这样生成的甲基硝基胍(Ⅰ)能进一步与甲胺反应生成二甲基胍(Ⅱ)。

上述反应可用如下历程描述[50]：

● 硝胺系由硝基胍按反应(19)分解所产生。——译者注



中间化合物(Ⅲ)● 放出硝胺而生成二甲基胍(Ⅱ)。此过程是不可逆的。

甲基硝基胍(Ⅰ)的上述结构可以方便地通过它能水解为氨和氧化亚氮而得到证明(24):

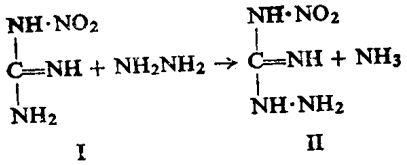
$$CH_3NH-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH-NO_2+H_2O\longrightarrow CH_3NH_2+NH_3+N_2O+CO_2 \qquad (24)$$

反应(24)表明，N-烷基-N′-硝基胍上的烷基和硝基系与不同的氮原子相连。

硝化烷基胍可得到同类型的N-烷基-N′-硝基胍[51]。

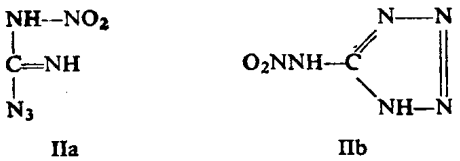
二元胺，例如乙烯二胺与硝基胍的加成仅能放出氨，因此反应过程同伯胺与硝基胍的反应过程有所不同，这将在以后讨论。

硝基胍与肼的水溶液共热(反应(25))，生成N-氨基-N′-硝基胍(Ⅱ)[52]，它是一个有明显爆炸性能的白色结晶物质，熔点为182°C:

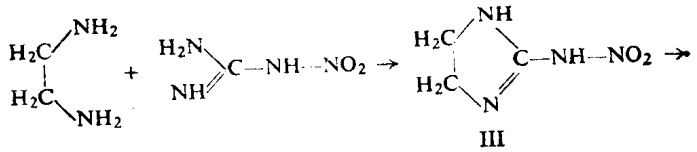


(25)

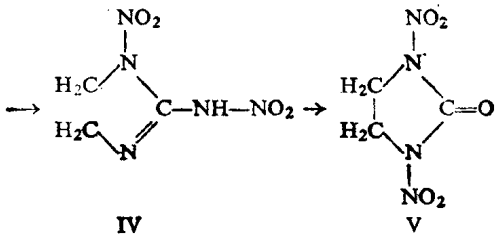
物质(Ⅱ)在0°C时与亚硝酸作用，可转变成叠氮化硝基脒(Ⅱa)；在70°C时与亚硝酸作用，可转变成硝氨基四氮杂茂(Ⅱb)[53]。此二者都是炸药:



在二元胺，例如乙烯二胺的作用下，硝基胍能生成类型(Ⅲ)的环状化合物并放出氨，(Ⅲ)易于进一步硝化，硝化时通过类型(Ⅳ)的化合物而生成类型(Ⅴ)的环状硝酰胺[54]。



● 化合物(Ⅲ)的编号是译者为翻译方便加上的。——译者注



IV　　V

硝基胍还原时，首先转变成亚硝基胍，再转变成氨基胍，即脒基肼。后者用于制造特屈拉辛（第169页）和在有机化学中用于与醛和酮生成结晶衍生物，即跟氨基脲与醛和酮生成缩氨基脲相同。

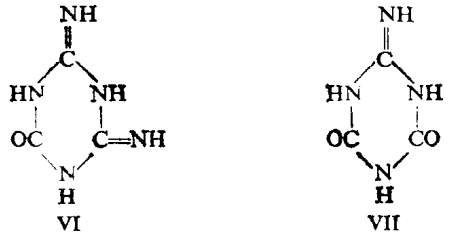
硝基胍和亚硝基胍都能与二苯胺硫酸溶液形成蓝色，且都具有下述特征反应：

① 往约25%的硝基胍冷水溶液中加入几滴硫酸铁铵饱和溶液，然后加入24%氢氧化钠溶液，滤液具有类似品红的红色。

② 将硝基胍溶于醋酸中，冲稀至约10%，在冷时用锌粒处理，放置13～19分钟，然后过滤，往滤液中加入6%硫酸铜溶液，溶液转变成深蓝色，沸腾之溶液混浊，放出气体并析出金属铜沉淀。如用醋酸银代替硫酸铜，则沸腾时析出金属银沉淀。

2-6-3 爆炸性质

硝基胍在熔点时立即分解，放出氨和水蒸汽，并形成固体产物。根据资料[8]，在硝基胍分解产物中，发现有下述几种：氧化亚氮，氰胺，三聚氰胺（由氰胺聚合而成），氰酸（由硝基氰胺分解生成），三聚氰酸（由氰酸聚合而成），三聚氰酸二酰胺（Ⅵ）和三聚氰酸一酰胺（Ⅶ）（由氰酸和氰胺共聚而成）。上述物质分解又可生成二氧化碳，脲，氮气，氰化氢，氰和一些尚未完全肯定的化合物，如蜜白胺，蜜勒胺和大概含有稠三氮杂苯环的蜜弄。



VI　　VII

在低于熔点时，硝基胍可以说是比较安定的——比硝酸酯安定而与芳香族硝基化合物相似。

自从发现硝基胍分解放出的气体比同等爆炸强度的其他炸药分解放出的气体具有较小的烧蚀性（表4）以来，将硝基胍做为炸药就受到了人们的注意[28]。

表4　含有硝基胍的物质的爆炸性质

物　　质	装药量(克)	压力(公斤/厘米²)	每克药的相对烧蚀量	比压 f ❶(米)
硝基胍	3.90	2020	2.3	9000
爆　　胶	3.35	2460	31.4	10000
含硝化甘油57%的巴利斯太	3.55	2450	24.3	10000
步枪用硝化纤维素发射药B_7	3.55	2240	6.4	9600

❶ 比压也称比能或火药力。——译者注

有人认为，由于硝基胍的爆温较低，所以它比同等爆炸强度的炸药的烧蚀性较小。也曾有人根据压力弹实验结果，计算出了硝基胍的如下的爆炸性能数据[55]：

爆温	907℃
余容●	1.60
比压 f	7140 米

如此低的爆温是很令人惊奇的，甚至研究者本人也对它的准确性表示怀疑。事实上，已经有人指出[56]，硝基胍的爆温实际上可能比上述值要高得多；但由于硝基胍难于引爆，并且未全部爆炸分解，致使计算出的硝基胍的爆温过低。

考虑到压力弹的实验结果和硝基胍分解产物的化学组成和比热，另一些研究者计算出了硝基胍的如下爆炸性能数据：

爆温	2098℃
余容	1.077
比压 f	9660 米

以下二表（表5及表6）所列的是硝基胍的爆炸性能数据[57]。

表5　压力对硝基胍密度的影响

压力(公斤/厘米²)	装药密度
220	1.18
345	1.28
695	1.40
1040	1.48
1385	1.52
1730	1.57
2080	1.61
2775	1.65
3465	1.69
4160	1.71
4855	1.75

表6　硝基胍的爆速

装药密度	在直径为27/34毫米钢管内的爆速
0.80	4695
0.95	5520
1.05	6150
1.10	6440
1.20	6775
1.30	6195
1.40	3300
1.45	2640
—	—
—	—
—	—

资料〔58〕报导，硝基胍（密度为1.0）的爆速是5460米/秒。

硝基胍可以认为是一个猛烈的炸药，但难于爆轰。这使得它在装药密度增加时，爆速大大下降。装药直径对爆速也有很大影响，这也是难于爆轰炸药的一个特点。密度为0.95、装药管内径为20毫米时，硝基胍装药的爆速为4340米/秒。

根据资料〔41〕，硝基胍的银和汞的络盐，冲击感度比硝基胍本身大，落锤重大于10公斤时，引起硝基胍爆炸的落高必须100厘米；而落锤重10公斤时，引起硝基胍汞盐爆炸的落高仅需12.5厘米。

2-6-4　硝基胍的制造

某研究者[57]审核了由硝酸胍和硫酸制造硝基胍的各种方法，并且为寻找进行该反应的

● 余容即范德华尔方程式 $p(v-\alpha)=nRT$ 中的 α 值，近似等于爆炸气体产物在标准状态下的体积的 $\frac{1}{1000}$。——译者注

最方便的实验方法进行了广泛的试验。

根据他的看法，反应的主要特征是：

① 反应速度与 H_2SO_4:($H_2SO_4+H_2O$) 的比值有关。此比值越高，反应越快。当硫酸浓度降至 82%时，反应速度大大下降。硫酸浓度降至 79～80%时，反应实际上停止。在反应开始和终了时的硫酸浓度应分别为 94～95%和 85～88%。

② 反应速度与硝酸胍结晶的大小有关。在硝酸胍加入硫酸前将其粉碎是很有利的。

③ 用足够的硫酸以完全溶解硝酸胍是合理的。

④ 反应过程中，温度需保持在 30℃以下。但温度过低是不利的，因为这会降低硝酸胍的溶解度和使反应过慢。反应开始时维持 20～25℃，而在反应终了时升至 35～40℃(但不宜再高)是适宜的。

⑤ 反应完成后，反应液应稀释至硫酸浓度为 15%，温度需维持在 30℃以下，以保证硝基胍充分沉淀出来。产物应先用碳酸钠溶液然后用 15～25℃的水洗涤。

在上述条件下，反应的得率是 92.8%。有些人[60]提出了制造细结晶炸药的一般方法，该法系将热溶液加入冷的稀释液中。

对于硝基胍来说，可将硝基胍的热水溶液加入冷甲醇中。将硝基胍的冷正丁醇溶液加入四氯化碳中，能制得更细和更均匀的结晶。其结果列于表 7。

表 7

溶剂	稀释液	结晶平均大小(微米)	结晶大小界限(微米)	结晶的长/宽比
水	甲醇	55	3～155	30
正-丁醇	四氯化碳	1.5	0.2～1.0	11

第二次世界大战期间，德国采用的制造硝基胍的方法，系将硝酸胍加入充有 98%硫酸的硝化机中，通过冷却将温度维持在 45℃以下。此时迅速生成硝基胍的硫酸盐。随后将硝化机内容物加入装有水的稀释机中，硝基胍即沉淀出来。母液和洗涤水应为 0℃。硝基胍在 20%硫酸中的悬浮液，采用离心分离，以将硝基胍与硫酸分开。然后用水洗涤硝基胍，并再行离心分离至含水 25%。

将粗的酸性硝基胍溶于沸腾的由新水与上次结晶母液组成的混合液中，1 份硝基胍需加 14～16 份溶剂。随后用氨中和溶液、过滤，并将热滤液（近 100℃）喷射入一减压容器，以使溶液骤冷；这样可使溶液降温至 45℃。所得的硝基胍结晶的水悬浮液予以离心分离，这样可得到含水 6%的硝基胍。过滤出的母液供下一次再行使用。

用上法制得的细结晶硝基胍适于制造无焰发射药。将硝基胍的溶液在减压下迅速蒸发，可形成一种特别细的结晶硝基胍，这种硝基胍用做压装的猛炸药。

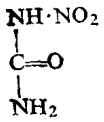
拟用于与梯恩梯制造熔融混合炸药的硝基胍，可以是中等大小的规整的结晶。为此，将一种胶体物质加入硝基胍溶液中，这可使缓慢结晶。

用上述方法，用 136 公斤硝酸胍和 300 公斤 98%的硫酸，可制得 100 公斤硝基胍。

资料[27]早已提出过另一个制造硝基胍的方法。根据资料[61]，此法系按下述反应生成硝基胍：双氰胺与60%的硫酸在 150℃时共热，生成硫酸胍，此硫酸胍不予分离，而

直接用无水硝酸(过量30%)在25℃时处理反应混合物。这样制得的硝基胍，熔点为257℃，得率为91%。

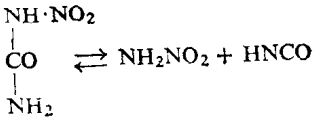
§2-7 硝 基 脲



熔点 159℃(分解)

硝基脲和硝基胍一样，也是由硫酸作用于硝酸脲制得。1915年，有人曾推荐将硝基脲作为炸药[62]，但由于它不够稳定而没有成功。在水存在下，硝基脲在60℃以上即少量分解，并放出氧化亚氮。

有人发现，硝基脲在水溶液或硫酸溶液中能按下式水解为硝胺及氰酸[7]：

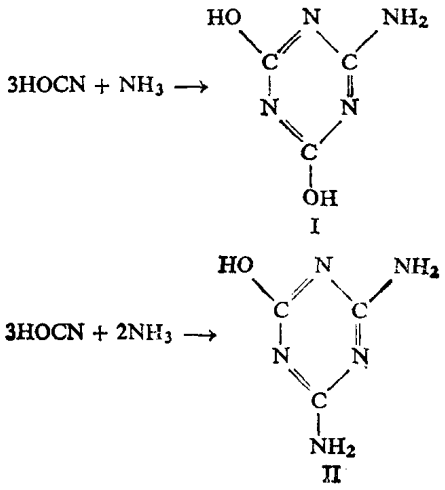


因为硝胺在水溶液中能与氰酸化合成硝基脲，所以上述反应是可逆的。硝基脲能被气态氨分解，分解反应按下式进行[63]：

$$H_2NCONHNO_2 \longrightarrow HOCN + N_2O + H_2O$$

$$HOCN + NH_3 \longrightarrow NH_4OCN \longrightarrow NH_2CONH_2$$●

氰酸与氨反应还能生成三聚氰酸一酰胺(Ⅰ)和三聚氰酸二酰胺(Ⅱ)：



此外，还生成实验式为 $(C_5H_{11}O_5N_7)_n$ 的聚合物。

硝基脲与液态氨在−33℃时的反应，大概也以与上面所叙述的相似的方式进行。据认为，此时生成硝胺(分解为氧化亚氮和水)和脲(显然由氰酸和氨化合而成)。

氨作用于硝基脲不生成硝基胍。

● 此分子式原文误为NH_2CONH_3。——译者注

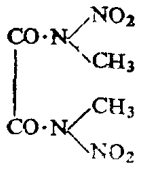
硝基脲是一个比硝基胍更猛烈的炸药[41]，其铅铸扩张值为 310 厘米³。

如同伯硝胺一样，硝基脲能形成盐。在文献中报导过硝基脲的钾盐、银盐、汞盐[64]和铵盐[65]。

硝基脲的银盐和汞盐的冲击感度比硝基脲本身大得多，但无起爆性能[41]。

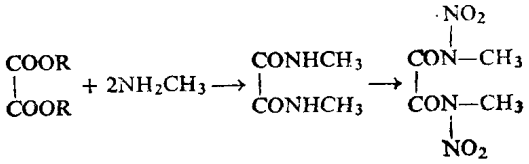
§2-8 其他脂肪族硝胺

2-8-1 二硝基二甲基乙二酰二胺(MNO)



熔点 124℃

以无水硝酸作用于 N，N′-二甲基乙二酰二胺● 制得了二硝基二甲基乙二酰二胺[66]。N，N′-二甲基乙二酰二胺可由甲胺与乙二酸二甲酯或乙二酸二乙酯相互作用易于制得：



N，N′-二甲基乙二酰二胺的硝化产物溶于硝酸中，可将反应液倾注于水中分离出来。二硝基二甲基乙二酰二胺用浓硫酸处理或与氨水或氢氧化钡溶液共热时会分解，形成相应的甲基硝胺的盐。同样，在水中长期连续沸腾，也会使二硝基二甲基乙二酰二胺完全分解，生成乙二酸和甲基硝胺。尽管二硝基二甲基乙二酰二胺这样容易水解，但它的化学安定性却是非常高的。据资料[61]报导，二硝基二甲基乙二酰二胺如同三硝基甲苯，特屈儿和太安，在 100℃下加热 30 天，不放出氮氧化物。

二硝基二甲基乙二酰二胺的冲击感度很低：落锤重 5 公斤及落高 90 厘米时不爆炸[68]。

在直径为 21 毫米的锡箔管内测定了二硝基二甲基乙二酰二胺的爆速，其值如下[68]：

密度	0.87	1.22	1.33
爆速	6500米/秒	6440米/秒	7130米/秒

二硝基二甲基乙二酰二胺的铅铸扩张值为 370 厘米³。

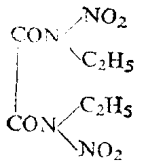
曾有人研究过将二硝基二甲基乙二酰二胺与太安（PETN）及苦味酸混合，以降低这些炸药的熔点的可能性。

二硝基二甲基乙二酰二胺与太安及苦味酸形成下述低共熔物：

与 37% 的太安	熔点 100.5℃
与 45% 的苦味酸	熔点 78.6℃

● 原文称此化合物为N-二甲基乙二酰二胺。——译者注

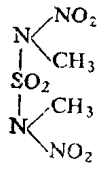
2-8-2 二硝基二乙基乙二酰二胺



熔点 34～35℃

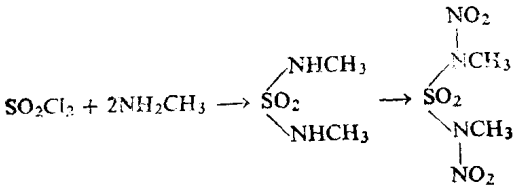
一般说来，二硝基二乙基乙二酰二胺的化学性质与上述的它的二甲基同系物相同。它是一个较二甲基衍生物为弱的炸药，其冲击感度很低（小于梯恩梯），铅铸扩张值为220厘米^3。

2-8-3 二硝基二甲基磺酰二胺



熔点 90℃

二硝基二甲基磺酰二胺系用二甲基磺酰二胺制得的[69]，而后者则由甲胺与磺酰氯相互作用制得：

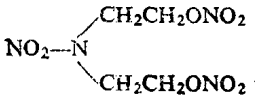


二甲基磺酰二胺的硝化系采用大过量的无水硝酸进行（1份磺酰二胺用10份硝酸）。硝化后，将硝酸溶液倾注于水中，产物即可沉淀析出。

二硝基二甲基磺酰二胺难溶于水，在氯仿及苯中的溶解度中等，易溶于热乙醇。它的爆发点为160℃。

根据资料[70]报导，二硝基二甲基磺酰二胺是一个很猛烈的炸药，它的铅铸扩张值为395厘米^3，即与特屈儿相同，但其缺点是冲击感度高。

2-8-4 N-硝基-二乙醇胺二硝酸酯(DINA)



熔点 49.5～51.5℃

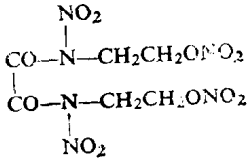
在战争期间，人们对氨基醇和(酰)氨基醇的硝酸酯表现了一定的兴趣，其中最简单的

是二乙醇胺的硝化产物，即 DINA。

制备 DINA 的方法曾在资料[71]中叙述过。该法系用硝酸和醋酸酐的混合物处理二乙醇胺，而以氯化氢为催化剂。盐酸盐，例如氯化锌也可以代替氯化氢。硝化得率为 90%，但无催化剂时，得率低得多。

N-硝基-二乙醇胺二硝酸酯是一个很猛烈的炸药，在这方面与硝化甘油相近。它能胶化硝化纤维素，因此可代替硝化甘油用于发射药中。

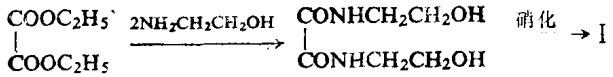
2-8-5 二硝基-二-(β-羟乙基)-乙二酰二胺二硝酸酯(NENO)



I

熔点 88℃

曾有人推荐将 NENO 用做炸药，它可由乙二酸酯按下述反应制得[72]：

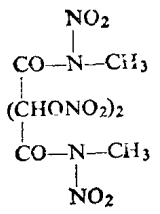


NENO 的威力介于太安与特屈儿之间，其铅铸扩张值为 450 厘米^3。

在直径为 10 毫米的纸管内，当装药密度为 0.93 时，NENO 的爆速为 5200米/秒(在同样条件下，太安的爆速约为 6000 米/秒)[73]。当装药密度为 1.0 时，NENO 的爆速为 5530米/秒[58]。NENO 的冲击感度与特屈儿相近，化学安定性略低于特屈儿。它的爆发点介于165～170℃间。

NENO 虽然有很多优点，但由于成本高而未获实际应用。

2-8-6 二硝基二甲基酒石酰二胺二硝酸酯

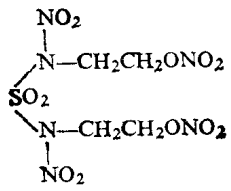


熔点 114℃(分解)

用硝酸和醋酸酐的混合物在低于-2℃下硝化二硝基二甲基酒石酰二胺可制得此化合物[74]。它能胶化硝化纤维素。

二硝基二甲基酒石酰二胺二硝酸酯是一个很猛烈的炸药（在直径为 10 毫米的管内，当装药密度为 0.8 时，爆速为 4060米/秒，铅铸扩张值为 390 厘米^3），但因为它的爆发点仅略高于熔点，故不够安定。它对冲击很敏感——类似硝化甘油。

2-8-7 二硝基-二-(β-羟乙基)-磺酰二胺二硝酸酯



此化合物系以一乙醇胺作用于磺酰氯，随后硝化所得的二羟乙基磺酰二胺制得[72]。

在爆炸性能和爆炸强度方面，此化合物与上述的二硝基-二-(β-羟乙基)-乙二酰二胺二硝酸酯类似。

参考文献

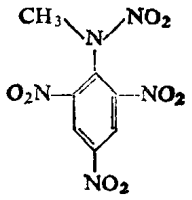
1. J. THIELE and A. LACHMAN, *Ann.* **288**, 267 (1895).
2. A. HANTZSCH, *Ann.* **292**, 340 (1896).
3. K. CLUSIUS, *Helv. Chim. Acta* **44**, 1149 (1961).
4. J. THIELE, *Ann.* **296**, 100 (1897).
5. C. A. MARLIES, V. K. LA MER and J. GREENSPAN, *Inorganic Synthesis*, Vol. I, p. 68, McGraw-Hill, New York, 1939.
6. R. P. BELL and G. L. WILSON, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 407 (1950).
7. T. L. DAVIS and K. C. BLANCHARD, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1790 (1929).
8. T. L. DAVIS and A. J. J. ABRAMS, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 1043 (1925); *Proc. Amer. Ac. Sci.* **61**, 437 (1926).
9. R. P. BELL and E. F. CALDIN, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 50 (1952).
10. E. F. CALDIN and J. PEACOCK, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 1217 (1955).
11. R. P. BELL, *Advances in Catalysis* **4**, p. 170, Interscience, New York, 1952.
12. E. L. HIRST *et al.*, according to A. H. LAMBERTON, *Quart. Rev.* **5**, 75 (1951).
13. R. C. BRIAN and A. H. LAMBERTON, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1633.
14. A. H. LAMBERTON, C. LINDLEY and J. C. SPEAKMAN, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1650.
15. W. TRAUBE, *Ann.* **300**, 81 (1898).
16. T. URBAŃSKI and J. ZACHAREWICZ, *Wiad. Techn. Uzbr.* **18**, 16 (1932); T. URBAŃSKI and T. WESOŁOWSKI, *ibid.* **18**, 28 (1932).
17. A. P. N. FRANCHIMONT and E. A. KLOBBIE, *Rec. trav. chim.* **5**, 280 (1886); **7**, 17, 239 (1888).
18. C. E. SCHWEITZER, *J. Org. Chem.* **15**, 471 (1950).
19. W. E. BACHMANN, W. J. HORTON, E. L. JENNER, N. W. MACNAUGHTON and C. L. MAXWELL, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3132 (1950).
20. A. W. HOFMANN, *Ber.* **21**, 2333 (1888).
21. J. VAN ALPHEN, *Rec. trav. chim.* **54**, 937 (1935).
22. G. C. HALE, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 2754 (1925); U.S.Pat. 2011578 (1935).
23. A. J. B. ROBERTSON, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 627 (1949).
24. J. P. PICARD and R. H. MEEN, *Can. J. Chem.* **30**, 102, (1952).
25. S. R. HARRIS, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2302 (1958).
26. L. JOUSSELIN, *Compt. rend.* **85**, 548 (1877); **88**, 814, 1086 (1879); *Bull. soc. chim. France* [2], **30**, 186 (1878).
27. M. MARQUEYROL and P. LORIETTE, Swiss Pat. 87384 (1917).
28. P. VIEILLE, *Mém. poudres* **11**, 173 (1901).
29. V. RECCHI, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **1**, 286 (1906); *VI Intern. Chem. Congress, Rome* **2**, 580 (1906).
30. E. J. PRITCHARD and G. F. WRIGHT, *Can. J. Research* **25 B**, 257 (1947).
31. L. DESVERGNES, *Mém. poudres* **19**, 217 (1922); *Chimie et industrie* **22**, 37 (1930).
32. T. L. DAVIS, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 868 (1922); *The Chemistry of Powder and Explosives*, J. Wiley, New York, 1943.
33. T. URBAŃSKI and J. SKRZYNECKI, *Roczniki Chem.* **16**, 353 (1936).
34. E. C. C. BALY and C. M. DESCH, *J. Chem. Soc.* **93**, 1747 (1908).
35. R. N. JONES and G. D. THORN, *Can. J. Research* **27 B**, 828 (1949).

36. A. F. McKay, J. P. Picard and P. E. Brunet, *Can. J. Chem* **29**, 746 (1951).
37. L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London, 1958.
38. G. Pelizzari, *Gazz. chim. ital.* **21**, II, 405 (1891).
39. A. P. N. Franchimont, *Rec. trav. chim.* **10**, 231 (1891); **13**, 308 (1894).
40. J. Thiele, *Ann.* **270**, 1 (1892).
41. T. Urbański, Z. Kapuściński and W. Wojciechowski, *Wiad. Techn. Uzbr.* IV, 35 (1935).
42. S. S. Barton, R. H. Hall and G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2201 (1951).
43. A. A. Amos, P. D. Cooper, E. Nishizawa and G. F. Wright, *Can. J. Chem.* 39, 1787 (1961).
44. M. W. Kirkwood and G. F. Wright, *J. Org. Chem.* **18**, 629 (1953).
45. W. D. Kumler and P. P. T. Sah, *J. Org. Chem.* **18**, 669, 676 (1953).
46. J. H. de Vries and E. S. C. Gantz, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1008 (1954).
47. W. D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3092 (1953); **76**, 814 (1954).
48. T. Urbański, *Teoria nitrowania*, PWN, Warszawa, 1954.
49. A. F. McKay and G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 3028 (1947).
50. G. F. Wright in H. Gilman's, *Organic Chemistry*, Vol. IV, p. 951, J. Wiley, New York, 1953.
51. T. L. Davis and R. C. Elderfield, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 731 (1933).
52. R. Philips and J. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2465 (1928).
53. F. Lieber, E. Sherman, R. A. Henry and J. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 2327 (1951); F. Lieber, E. Sherman and S. H. Patinkin, *ibid.* **73**, 2329 (1951).
54. A. F. McKay and G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 430 (1948).
55. G. Patart, *Mém. poudres* **13**, 153 (1905/6).
56. H. Muraour and G. Aunis, *Mém. poudres* **25**, 91 (1932/33).
57. T. Urbański and Z. Kapuściński, *Wiad. Techn. Uzbr.* 38, 525 (1939).
58. M. A. Cook, *The Science of High Explosives*, Reinhold, New York, 1958.
59. G. Bourjol, *Mém. poudres* **32**, 11 (1950).
60. G. A. Cave, N. J. Krotinger and J. D. McCaleb, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1286 (1949).
61. P. Aubertein, *Mém. poudres* **30**, 143 (1948).
62. Badische Anilin u. Soda-Fabrik, Ger. Pat. 303929 (1915).
63. G. W. Watt and R. C. Makosky, *Ind. Eng. Chem.* **46**, 2599 (1954).
64. J. Thiele and A. Lachman, *Ann.* **288**, 267 (1895).
65. A. Hantzsch and G. Wiegner, *Z. physik. Chem.* **61**, 485 (1908).
66. A. P. N. Franchimont, *Rec. trav. chim.* **2**, 96 (1883); **4**, 196 (1885); **13**, 308 (1894).
67. A. Haid, F. Becker and P. Dittmar, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* 30, 66, 105 (1935).
68. T. Urbański, *Wiad. Techn. Uzbr.* **IV**, 3 (1935).
69. A. P. N. Franchimont, *Rec. trav. chim.* **2**, 96 (1883).
70. Ph. Naoúm and K. F. Meyer, Ger. Pat. 505852 (1929).
71. W. J. Chute, K. G. Herring, L. E. Toombs and G. F. Wright, *Can. J. Research* **26** B, 89 (1948).
72. E. Herz, Brit. Pat. 367713 (1932).
73. T. Domański and K. Mieszkis, *Wiad. Techn. Uzbr.* **44**, 309 (1939).
74. T. Urbański, *Roczniki Chem.* 16, 334 (1936).

第三章　芳香族硝胺

§3-1 特 屈 儿

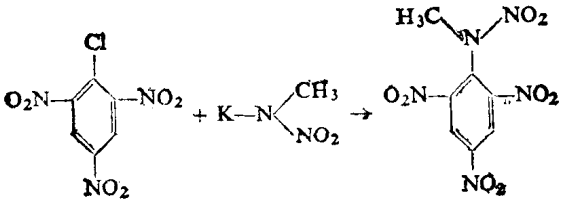
芳香族硝胺的主要代表是苯甲硝胺的三硝基衍生物——特屈儿。特屈儿的学名是2，4，6-三硝基苯甲硝胺或苦酰基甲基硝胺或N-2，4，6-四硝基-N-甲基苯胺。



特屈儿是一个广泛使用的炸药，它也称为皮洛尼特（Pyronite）、特屈利特（Tetrylit）、特查利特（Tetralite）和特查利塔（Tetralita）。英国曾经称特屈儿为CE（Composition Exploding）。在文献中，有时也不正确地称特屈儿为四硝基甲苯胺。

特屈儿自1877年为人们所知，自1906年即已用做炸药。第一次世界大战期间，由于特屈儿具有较好的爆炸强度和起爆感度，被用于装填雷管和用做传爆药柱中的“起爆药”。自从使用太安和黑索金后，特屈儿的使用规模虽已大为缩小，但仍用于上述方面。第二次世界大战期间，特屈儿也用做猛性混合炸药的组份。

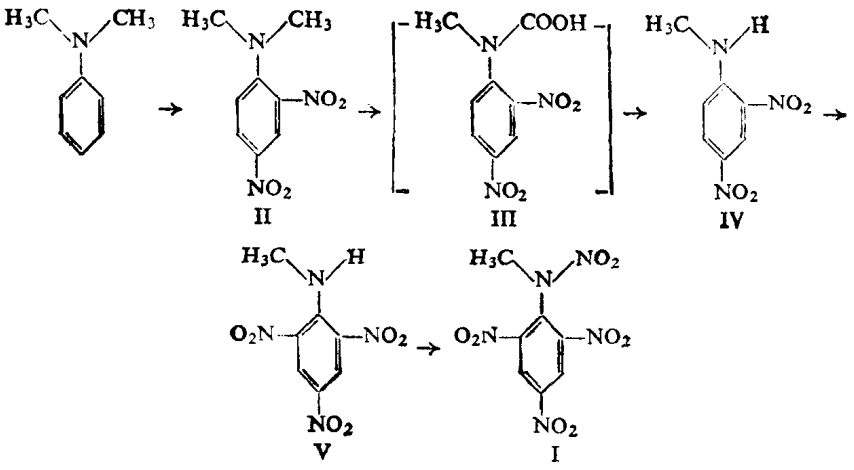
1877年，以发烟硝酸作用于二甲基苯胺的硫酸溶液或沸腾二硝基二甲基苯胺的发烟硝酸溶液，首先制得特屈儿[1]。随后不久，以发烟硝酸作用于季二甲基苯胺盐也制得了特屈儿[2]。但当时，都没有给出特屈儿的正确结构。后来，资料[31]较正确的解释了由甲基苯胺和二甲基苯胺生成特屈儿的条件，而且还首先假定并随后利用甲硝胺钾和苦酰氯合成特屈儿的反应证明了特屈儿的结构：



3-1-1 二甲基苯胺的硝化

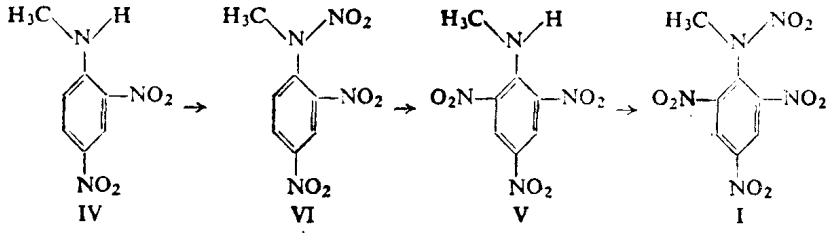
二甲基苯胺硝化的结果使一个甲基被氧化为羧基，而羧基与氮原子的连接不够牢固，因此易于以二氧化碳的形式脱去。所以二甲基苯胺硝化时，放出大量含有一氧化氮、二氧化氮（由硝酸还原所产生）和二氧化碳（由甲基氧化所产生）的气体。

反应机理最初系如下表示：



事实上，所有上面指出的中间产物，除了假想的产物（Ⅲ）外，均已从反应产物中分离出来。

但是，较近的研究表明[4]，反应进程与上述有所不同。事实上，系首先生成二硝基衍生物（Ⅱ），（Ⅱ）经去甲基后生成化合物（Ⅳ），然后硝胺（Ⅵ）异构化成三硝基衍生物（Ⅴ）（第14页），（Ⅴ）再硝化成特屈儿：



反应的最后一步，即（Ⅴ）变成（Ⅰ）的过程是可逆的：若将特屈儿溶于浓硫酸中并静置，则N-硝基被脱除而生成三硝基苯甲胺（Ⅴ）（参见第14页）。

由二甲基苯胺制造特屈儿的实验反应式可如下表示：

$$C_6H_5N(CH_3)_2+10HNO_3\longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3N(NO_2)CH_3+6NO_2+CO_2+8H_2O$$

一些研究者研究了不同浓度的单一硝酸对二甲基苯胺的作用，每次以实验室规模硝化5克二甲基苯胺[5]。

他们以比重为1.52的为二甲基苯胺20倍体积的硝酸，在5～10°C处理二甲基苯胺，以制取特屈儿。

他们还采用比重为1.42的硝酸，在0°C时硝化二甲基苯胺，制得了一个含硝基较少的产物。后来有些研究者确定[4]，此产物是2，4，6-三硝基甲基苯胺●。在室温下，以比重为1.42的硝酸硝化二甲基苯胺的反应十分激烈，并在硝化器中容易引起具爆炸倾向的分解。采用比重为1.34和1.254的低浓度的硝酸处理二甲基苯胺，在0°C时定量地得到

● 此处原文是N-2,4-trinitroethylaniline。——译者注

2，4-二硝基二甲基苯胺●。在温度较高时，得到2，4-二硝基二甲基苯胺和2，4-二硝基甲基苯胺的混合物。当采用浓度更低的硝酸（比重1.12）时，硝酸的氧化作用是主要的，此时生成3，3′，5，5′-四硝基四甲基联苯胺和2，4-二硝基二甲基苯胺，前者最初曾为资料〔6〕（该文作者曾提出一个错误的特屈儿的结构式）描述过，后来又为资料〔7〕更充分地描述过。比重1.024的硝酸不与二甲基苯胺反应，但在氧化氮或亚硝酸钠存在下，导致生成对亚硝基二甲基苯胺。

近来已经确定[8]，用比重1.40的硝酸硝化二甲基苯胺，可以安全地制造特屈儿。对于反应过程必不可少的安全措施是：

（1）使用大过量的硝酸

$$\left(\frac{\text{硝酸}}{\text{二甲基苯胺}} \approx 40(\text{重量比})\right)$$

（2）反应分二个阶段进行

首先是将二甲基苯胺溶于硝酸中，溶解时温度不超过7 ℃，溶解完后逐步升至80℃。当激烈反应平稳后，再将反应混合物加热至90℃。

溶液冷却时，沉淀出特屈儿结晶。为使产品完全沉析出来，必须往溶液中加水。特屈儿的得率是78%。

反应也可如下进行：首先将二甲基苯胺溶于比重为1.40的过量的硝酸中（例如硝酸与二甲基苯胺的重量比约为15:1），然后再往溶液中加入过量的比重1.50的硝酸，直至硝酸与二甲基苯胺的重量比最后约达25:1，此后反应如上法进行。这样制得的特屈儿，熔点为129.5℃，得率约83%。

这种制造特屈儿的方法，适于在一系列小型硝化机中连续操作。在各个连续操作的硝化机中，温度依次升高，即由5 ℃递增至90℃。在很多个反应器中分部生产，在安全上可得到保障。

据发现，单独用硝酸制得的特屈儿，具有高的纯度，这可能是因为没有2，4，6-三硝基-N-甲基苯胺污染产品。2，4，6-三硝基-N-甲基苯胺是特屈儿与硫酸共热时失去N-硝基生成的。硫酸存在于常用的混合硝化剂中。有人进一步改进了制造特屈儿的方法，设计了一种在使硝酸惰化的有机溶剂的存在下，单独用硝酸硝化二甲基苯胺的方法[9]。这方法有两个优点：（1）以溶剂冲稀硝酸，使反应过程平稳；（2）采用较低沸点的溶剂（例如氯仿）作为一种“恒温”的介质，溶液的温升受到溶剂沸点的限制。

早在1938年，就曾有人以二氧化氮的氯仿溶液硝化二甲基苯胺，但当时只得到含有少量3-硝基二甲基苯胺的4-硝基二甲基苯胺，即N-二甲氨基未脱去甲基[10]。

下述溶剂可用来使硝酸惰化：二氯甲烷，氯仿，四氯化碳和四氯乙烷。采用溶剂时的硝化方法，系将二甲基苯胺的溶液（即溶于上述溶剂中形成的溶液）加入已被同样溶剂冲稀的发烟硝酸中，加入时维持温度在5 ℃左右。加完后，将混合物小心加热至40℃。当温度接近40℃时，放出大量二氧化氮，且温度升高。采用氯仿或二氯甲烷为溶剂时，可在61℃时将它们蒸出。蒸出溶剂后的溶液，加热至80℃，直至溶液呈明显的橙色。反应完成后，往反应液中加入水，以沉析出特屈儿。此法的得率可高达理论得率的98%，产品纯度

● 此化合物名称原文误为 2,4-dimethylaniline。——译者注

很令人满意，其熔点达129℃。采用四氯化碳为溶剂时，可将其倾析出来或在77℃时蒸出。高沸点的溶剂（如四氯乙烷）只能用倾析法移出。倾析出溶剂后，酸层必须如上述的用水稀释。

也可用硝酸与醋酸或硝酸与醋酸酐的混合物将二甲基苯胺硝化为特屈儿。但在文献中论及这个方法的唯一的其他资料，至今还只有资料〔11〕中所发表的那些。该文中肯定，采用硝酸与醋酸或硝酸与醋酸酐的混合物硝化二甲基苯胺时，不能得到N-硝基衍生物，而只得到2，4-二硝基甲基苯胺。

有的研究者曾采用过各种配比的硝酸（比重为1.50）与醋酸或与醋酸酐的混合物做为硝化剂来硝化二甲基苯胺，当$\frac{\text{硝酸}}{\text{醋酸酐或醋酸}}$的体积比为$\frac{50}{50}$时，硝化结果最好。

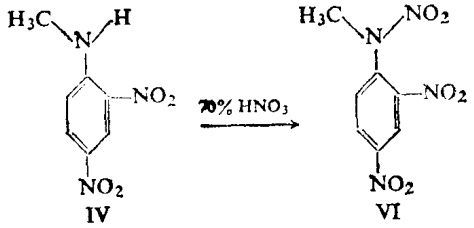
将二甲基苯胺加入混合硝化剂时所引起的自发反应，能使温度升至约40℃。反应平稳后，须将反应混合物加热，并将其维持在80℃，直至反应完成。

将水加入冷的反应液中，纯的N-2，4，6-四硝基-N-甲基苯胺即沉析出来，得率为理论得率的90%。

由此可见，资料〔11〕所报导的情况只能局限于作者本人所采用的特殊的实验条件。

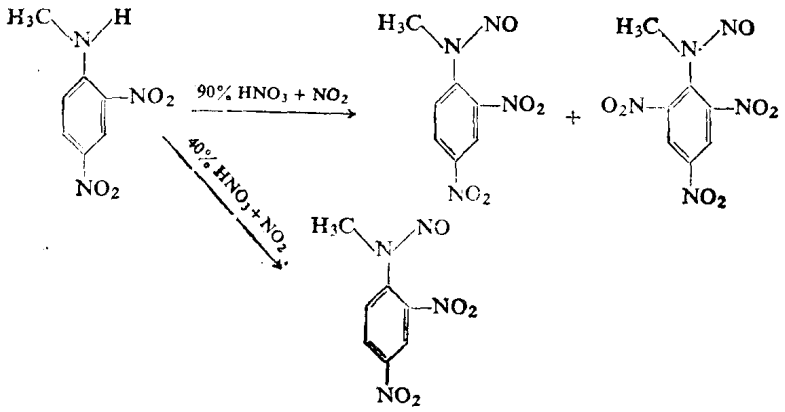
3-1-2 二硝基甲基苯胺的硝化

用硝酸硝化二硝基甲基苯胺的条件，近期的研究指出，为了引入N-硝基，必须采用浓度70%以上的硝酸[12]。硝化系如下进行：



IV VI

在二氧化氮存在下，反应以不同的机理进行，并生成N-亚硝基衍生物。采用99%的硝酸和二氧化氮时，得到二-和三-硝基亚硝基衍生物的混合物，采用40%的硝酸和二氧化氮时，仅得到二硝基亚硝基衍生物。



单独用硝酸硝化二硝基甲基苯胺以制特屈儿的方法，经研究确定[13]，硝化可以用比重为1.44（浓度75%）或更高浓度的硝酸进行。当采用比重为1.44～1.46（浓度

75～80%）的硝酸时，硝化温度必须维持在70℃以上。如硝化机中酸的最终浓度高于85%，则硝化的最终温度可以较低。例如采用95%的硝酸（比重 1.50），且其用量能使硝化终了时酸的浓度不小于● 85%，则硝化后期温度维持在50℃即已足够。

硝化完成后，将硝化机内容物冲稀至硝酸浓度为 50～55%，可得到定量的特屈儿沉淀。特屈儿实际上不溶于上述浓度的稀硝酸中，因此沉淀是定量的。

用这种方法制得的特屈儿，可被下述物质污染：

① 二硝基氯苯，它存在于由二硝基氯苯与甲胺制得的二硝基甲基苯胺中。

② 2，6-二硝基甲基苯胺，它是污染工业二硝基甲基苯胺㊁的杂质。

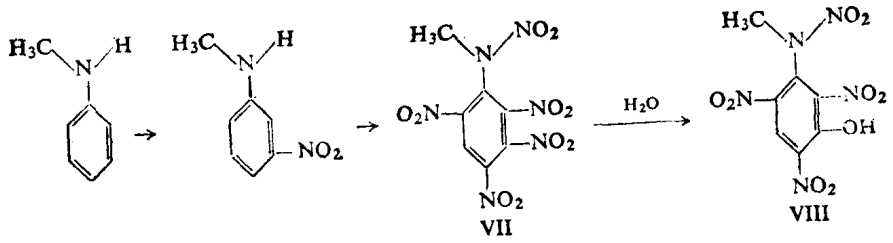
业已发现，2，6-二硝基甲基苯胺比 2，4-异构体难硝化得多。为了由 2，6-异构体制得特屈儿，硝化必须用比重 1.50 即浓度高于 95% 的硝酸进行。

经计算得出了将硝基引入甲基苯胺所放出的热[14]，其转化热如下：

由甲基苯胺生成对位-硝基甲基苯胺	36.4千卡/克分子
由对位-硝基甲基苯胺生成 2，4-二硝基甲基苯胺	25.2千卡/克分子
由 2，4-二硝基甲基苯胺生成 2，4，6-三硝基甲基苯胺	11.9千卡/克分子
由 2，4，6-三硝基甲基苯胺生成特屈儿	1.0千卡/克分子

3-1-3 制造特屈儿时生成的副产物

制造特屈儿所得的反应产物中，除了特屈儿外，还发现有多种其他物质，其中之一是 2，3，4，6-四硝基苯甲硝胺，即间位-硝基特屈儿（Ⅶ）。此化合物最初系由资料[15]与特屈儿同时报导，该文作者当时认为，由于硝基直接进入甲氨基的间位，所以在由甲基苯胺制造特屈儿时，特别容易生成间位-硝基甲基苯胺●，然后进一步生成间位-硝基特屈儿㊃：



VII　　VIII

位于间位的硝基在水中易于水解为羟基，此时生成N-甲基-间位-氨基苯酚的硝基衍生物（Ⅷ）㊄。因为工业二甲基苯胺通常含有一定量的甲基苯胺，所以硝化产物中总是含有少量的间位-硝基特屈儿（Ⅶ），（Ⅶ）在水中煮沸时则水解为化合物（Ⅷ）而能被除去。

● 原文此处为小于，似有误。——译者注

㊁ 工业二硝基甲基苯胺是指2,4-二硝基甲基苯胺。——译者注

㊂ 此处原文误为 m-nitrotoluene。——译者注

㊃ 此句是译者加上的。——译者注

㊄ 即所谓间位-羟基特屈儿。——译者注

后来，资料〔16〕指出，如硝化在大量硫酸（为二甲基苯胺的20倍）存在下进行，由二甲基苯胺也可生成化合物（Ⅶ）。很明显，化合物（Ⅶ）的存在是不希望的，因为位于间位的硝基安定性差，而且能生成化合物（Ⅶ）的金属盐，这种盐对冲击作用敏感。

根据资料〔17〕的看法，当先用稀硝酸然后用较浓硝酸硝化甲基苯胺时，不生成间位硝基特屈儿。

晚近，对生成间位-硝基特屈儿的条件进行了广泛的研究〔18〕，与以前所得的结果〔16〕相反，研究发现二甲基苯胺硝化时生成大量的间位-硝基特屈儿。而在同样的硝化条件下，甲基苯胺只生成较少量的间位-硝基特屈儿。

这些研究者认为，下述条件导致形成间位-硝基特屈儿：

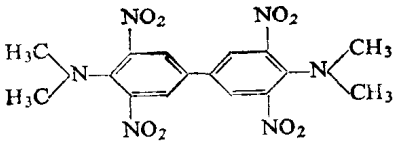
① 用混合硝化剂（硝硫混酸）硝化溶于硫酸中的甲基苯胺和二甲基苯胺，比单纯用硝酸硝化所生成的间位-硝基特屈儿要多，其百分含量分别为39%和16%。

② 硝化用混酸的浓度降低，间位-硝基特屈儿的百分含量大大下降。例如当硝化混酸含水20～25%时，间位-硝基特屈儿的百分含量小于1%。这与资料〔17〕所报导的结果相符。

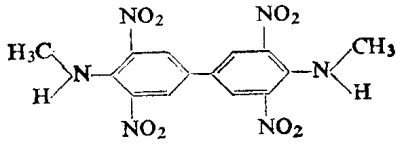
③ 较低的硝化温度有利于间位-硝基特屈儿的形成，例如二甲基苯胺在65℃及0℃硝化时，相应的间位-硝基特屈儿的百分含量分别为11%及30%。

资料〔18〕的作者还发现，以浓度较低的混合硝化剂硝化甲基苯胺时，易于导致生成氧化产物。

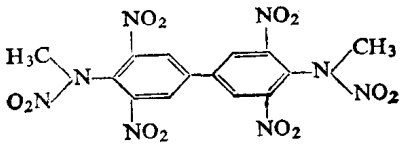
制造特屈儿时生成的其他副产物还有联苯胺衍生物（Ⅸ），（Ⅹ）和（Ⅺ）。



（Ⅸ）272℃时分解



（Ⅹ）200℃以上分解



（Ⅺ）熔点 222℃（同时分解）

这些联苯胺衍生物不溶于苯，因而在特屈儿由苯中结晶精制时易于除去。这些物质是黄色的细结晶产物，它们在特屈儿中的含量随硝化酸中水含量的增加而增加。有人证明，二甲基苯胺与硫酸共热，可生成N-四甲基联苯胺〔19〕。

二甲基苯胺硝化时，无疑也可发生同样的反应。有人曾从硝酸与二甲基苯胺的反应产

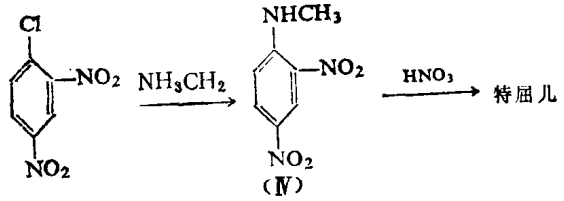
物中，分离出了上述三种联苯胺衍生物，还从用硝酸处理甲基苯胺的反应产物中分离出了化合物（X）和（Ⅺ）[6]。这些化合物的结构，特别是其上硝基的位置，均已为人所阐明[7,20]。

由于特屈儿中存在上述不希望的杂质，如间位-硝基特屈儿和不溶于苯的联苯胺衍生物，因而使特屈儿必须进行相当费事的精制。这些副产物是在硝化进行的最初期，即二硝基二甲基苯胺（Ⅰ）生成以前产生的，所以硝化高纯度的二硝基二甲基苯胺，可制得不含这些杂质的特屈儿。

3-1-4 制造特屈儿的一般规则

工业上制造特屈儿，主要采用二甲基苯胺为原料，因为二甲基苯胺比甲基苯胺较易制得，且价廉得多。而且，用二甲基苯胺制得的特屈儿较用甲基苯胺制得的纯度较高。因此，尽管由于需用硝酸氧化二甲基苯胺的一个N-甲基，因而硝酸的消耗量较大，但用二甲基苯胺制造特屈儿仍然是较经济的。由于存在副反应，用二甲基苯胺制造特屈儿的得率不高于80%。

因为由甲醇和氨制得的甲胺已能大量供应，所以采用由二硝基氯苯与甲胺合成的二硝基甲基苯胺制造特屈儿的方法已被广泛采用。



（Ⅳ）

二硝基甲基苯胺的硝化得率可达95%，因此这个方法是更为经济的。

二甲基苯胺的硝化通常以下述方式进行：将二甲基苯胺的硫酸溶液加入硝酸含量较大的硝硫混酸中，此时硝化反应激烈进行，因此控制反应温度是最重要的。以前认为，为了安全起见，应维持尽可能低的硝化温度。后来弄明，过低的温度使硝化不能完成，因而使大量未完全硝化的产物积累，这就可能因为这些产物在某一瞬间开始反应，并放出大量的热，因而导致硝化器内容物有发生爆炸的可能。因此，二甲基苯胺的硝化温度过低是不安全的。

现在，二甲基苯胺的硝化，系在强烈搅拌下于68～72℃间进行。通常是将二甲基苯胺硫酸盐的硫酸溶液徐徐加入硝硫混酸中。由于高温和强烈的搅拌，硝化立即进行，因而不致有未完全硝化产物积累的危险。

某些老厂的生产操作者注意到，采用高的硝化温度时，硝化产品有树脂化的可能，因此推荐维持较低的硝化温度，即30～45℃。然而发现，在高温下采用强烈的搅拌，同时采用硝酸含量甚高的硝硫混酸（例如成分为：66.5%HNO_3，16%H_2SO_4，17.5%H_2O的硝硫混酸），可以避免硝化产物的树脂化。

上述的硝化方法用于连续操作系统是特别合适的。

特屈儿精制●的目的在于除去硝化时生成的副产物，例如四硝基衍生物（Ⅶ），不溶于

● 此处所说的精制，包括了洗涤、煮洗及重结晶。——译者注

苯的杂质和特屈儿从酸中结晶时所吸附的废酸。粗制特屈儿先用冷水洗涤，然后用热水煮洗，这可使化合物（Ⅶ）转变成化合物（Ⅷ），而（Ⅷ）溶于热水中。随后将煮洗后的特屈儿溶于苯中，不溶于苯的组份经过滤除去。所得的苯溶液则用水洗涤，直至将酸全部除去。此外，特屈儿也可用丙酮溶解，然后用水使特屈儿从溶液中沉淀析出，最后去酸。

3-1-5 物理性质

刚刚制备和结晶出来的特屈儿结晶是无色的，但它在散射光的作用下，迅速转变成黄色。工业特屈儿通常是淡黄色。

化学纯的特屈儿在 129.45℃ 时熔化，但对工业品，熔点达 128.8℃ 或 128.5℃ 即可。

特屈儿结晶属单斜晶系。工业上实际应用的特屈儿应当是结晶状的，且应易注于药模中压装。

有人认为，较大结晶和较小结晶混合的产品（图 5）最适宜用于压装[21]。

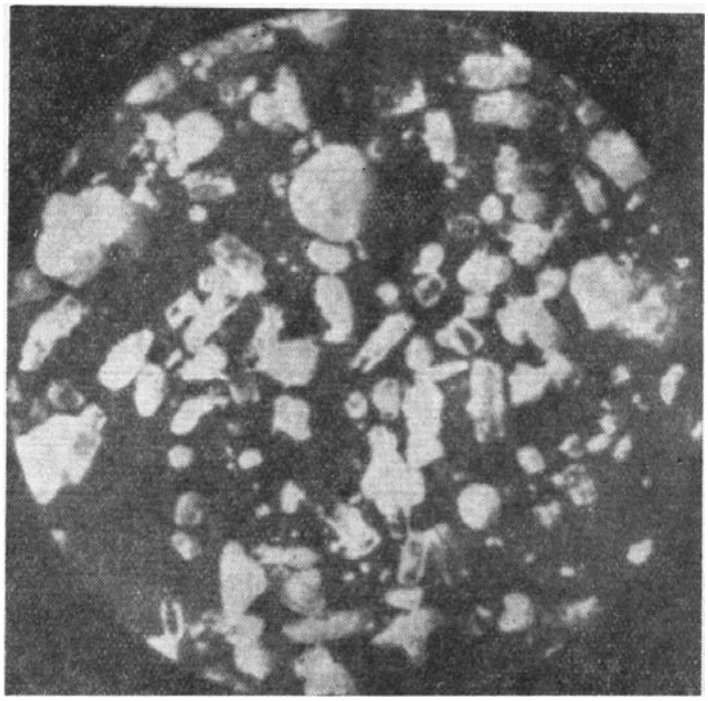


图 5 有流散性的特屈儿[21]

上述混合产品可以用各种方法制得，一种方法是将由苯中结晶得到的粗结晶和用水从丙酮溶液中沉析出的细结晶混合。另一种方法是将特屈儿苯溶液倾注入已加热至苯的沸点以上的水中[22]。此外，从二氯乙烷中结晶出的特屈儿也适于应用[23]。

结晶特屈儿的比重是 1.73，浇铸特屈儿● 的密度是 1.62。在 2000 公斤/厘米^2 压力下，特屈儿的压装密度可达 1.71 。

特屈儿的比热如下[24]：

温度（℃）	0	20	50	80	100	120
比热（卡/克·℃）	0.213	0.217	0.223	0.228	0.231	0.234

● 指将特屈儿熔化然后倾注入药模中凝固后所得的产品。——译者注

资料〔25〕给出的特屈儿的比热为 0.225 卡/克·℃。

特屈儿的熔化热为 20.6 千卡/公斤，燃烧热为 854.3 千卡/克分子。计算出的生成热 ΔH_f 是 +7.5 千卡/克分子[26]或 +23.7 千卡/克分子[27]。

特屈儿的导热系数在 25℃ 时为 0.00088[28]。而资料〔25〕给出的特屈儿的导热系数是 0.00023。

特屈儿实际不溶于水，能较好地溶于浓无机酸中，但在硝化后的废酸中，它的溶解度几乎不到 0.3%。但浓硝酸是特屈儿的良好溶剂。当特屈儿的浓硝酸溶液用水缓慢冲稀（例如将溶液置于潮湿空气中）时，特屈儿能逐渐沉析出来。特屈儿很易溶于丙酮。特屈儿在苯中的溶解度，取决于是将特屈儿与苯加热至给定的温度（A）或者是将高温下的饱和溶液冷却至给定的温度（B）而有较大的不同，其相应值列于表 8[29]。

表 8　特屈儿在苯中的溶解度

溶解度	温度(℃)				
	15	25	35	45	55
(*A*)加热 100 克苯	3.9	5.5	7.4	9.7	13.25
(*B*)冷却饱和溶液	10.2	12.2	14.9	18.25	22.5

表中二种平衡状况下的溶解度的差别较大，大概是因为在高温下，特屈儿与苯形成溶剂化物，而溶剂化物在苯中溶解度较大之故。

根据各研究者的数据[24]，特屈儿在其他溶剂中的溶解度列于下表[21]：

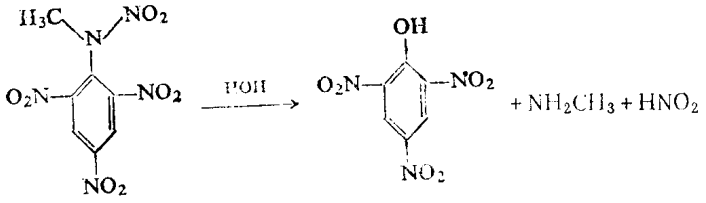
表 9　特屈儿的溶解度（100克溶剂中能溶解的特屈儿的克数）

温度(℃)	水	95%乙醇	四氯化碳	氯仿	二氯乙烷	二硫化碳	乙醚
1	2	3	4	5	6	7	8
0	0.0050	0.320	0.007	0.28	1.5	0.0090	0.188
5	0.0058	0.366	0.011	0.33	—	0.0120	0.273
10	0.0065	0.425	0.015	0.39	—	0.0146	0.330
15	0.0072	0.496	0.020	0.47	—	0.0177	0.377
20	0.0075	0.563	0.025	0.57	3.8	0.0208	0.418
25	0.0080	0.65	0.031	0.68	—	0.0244	0.457
30	0.0085	0.76	0.039	0.79	—	0.0296	0.493
35	0.0094	0.91	0.048	0.97	—	0.0392	—
40	0.0110	1.12	0.058	1.20	7.7	0.0557	—
45	0.0140	1.38	0.073	1.47	—	0.0940	—
50	0.0195	1.72	0.095	1.78	—	—	—
55	0.0270	2.13	0.124	2.23	—	—	—
60	0.0350	2.64	0.154	2.65	18.8	—	—
65	0.0440	3.33	0.193	—	—	—	—
70	0.0535	4.23	0.241	—	—	—	—
75	0.0663	5.33	0.237	—	—	—	—
80	0.0810	—	—	—	—	—	—
85	0.0980	—	—	—	—	—	—
90	0.1220	—	—	—	—	—	—
95	0.1518	—	—	—	—	—	—
100	0.1842	—	—	—	—	—	-

3-1-6 化学性质

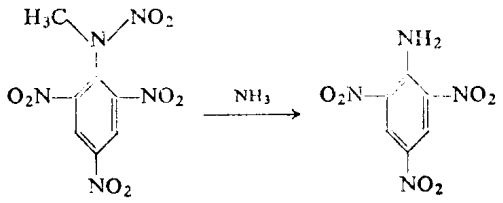
特屈儿对稀无机酸的作用具有高的抵抗力，例如特屈儿与稀硫酸长期连续共沸而不分解。但在浓硫酸中，特屈儿上的N-硝基脱去而形成三硝基甲基苯胺(N-甲基苦酰胺)(Ⅴ)和硝酸[30,12]。在高温（例如60℃或更高）下，上述反应进行得相当快，但在室温下则只缓慢进行。特屈儿的硫酸溶液与汞接触时，所发生的反应与硝酸和汞的反应相同：在汞存在下，N-硝基被还原为氧化氮，这使得特屈儿能用氮量计定量测定。

特屈儿与碳酸钠溶液或稀（例如2%）的氢氧化钾或氢氧化钠水溶液共沸时，其硝氨基按下式水解[3,6,31]：

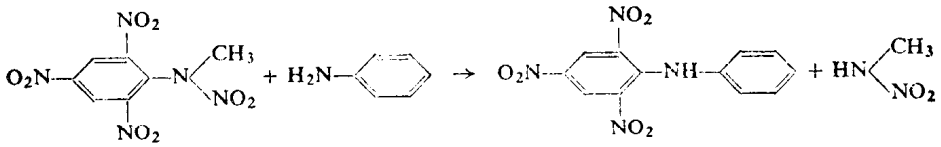


水解得到的产物是苦味酸（相应的苦味酸盐）、甲胺和亚硝酸（相应的亚硝酸盐）。

特屈儿与氨的乙醇溶液共热，生成苦酰胺：



即使在室温下，特屈儿在苯溶液中也能与苯胺化合，生成2,4,6-三硝基二苯胺（Ⅻ）和甲硝胺：



熔点 179.5～180℃

（Ⅻ）

化合物（Ⅻ）沉淀成红色结晶，甲硝胺能用水从溶液中萃取。

特屈儿转变成苦味酸或N-甲基苦酰胺（Ⅴ）的反应，可在较温和的条件下进行。例如有人[32,33]发现，单纯将特屈儿在120℃下长期加热，即能生成苦味酸。某些研究者认为，将特屈儿在高沸点溶剂（例如二甲苯）中加热，能使它转变成N-甲基苦酰胺（Ⅴ）和苦味酸以及一些树脂化产物和未确知的结晶物。

特屈儿与苯酚共热，转变成三硝基甲基苯胺(Ⅴ)[7](参见第14页)。

与锡及盐酸作用，特屈儿被还原和水解成为2,4,6-三氨基苯酚。

特屈儿与过量的硫化钠化合，形成13%的溶液。即使在室温下，特屈儿上的硝基也能被硫化钠还原，并形成无爆炸性的物质。此反应用于销毁废特屈儿。

在 80～90℃ 下，特屈儿能被 10% 的亚硫酸钠溶液还原，形成无爆炸性产物。特屈儿也能以同样的方式与硫代硫酸钠作用，生成黄色的未确知的产物。

有人用热分析方法研究了含特屈儿的系统后发现[34]，特屈儿能与菲，芴或薏烯（1-甲基-7-异丙基菲）以分子比 1:1 形成加成混合物，这种加成混合物不能均匀地熔化。特屈儿也以同样的分子比与萘形成熔点为 86.8℃ 的加成混合物。

一个分子的特屈儿与二个分子的梯恩梯能生成加成混合物[35~37]，此混合物易于分离，并在 61.1℃ 时熔化（也有人报导此加成混合物的熔点为 68℃）。

特屈儿也能与 76.5% 的三硝基间-二甲苯和与 29.5% 的三硝基苯甲醚形成普通的低共熔混合物，前者的熔点为 118.8℃，后者的熔点为 22.8℃[35]。

在室温下，特屈儿看来是完全稳定的。在 100～120℃ 下，特屈儿的甲硝氨基略有分解，并放出一定量的甲醛和氮氧化物。有人在研究了特屈儿在减压下于 120℃ 时的分解情况后得出，特屈儿在 40 小时内，放出 1.5～3.0 厘米^{3}气体。在研究了特屈儿在较低温度下的分解情况后得出，特屈儿分解的温度系数是 1.9 厘米^3/5℃，并用外推法可得出特屈儿的分解速度与温度的关系曲线。经计算，特屈儿在 120℃ 下持续分解 40 小时，相当于在 20℃下分解 1700 年[32]。

持续多年的实验表明，特屈儿在室温下贮存 20 年，没有发生可觉察的变化。在 65℃ 下经过 12 个月，在 75℃ 下经过 6 个月和在 100℃ 下经过 100 小时的特屈儿，也没有发生明显的分解。

在熔点时，特屈儿的分解速度急剧增长（约增长 50 倍）。如特屈儿中含有能降低它熔点的添加物，则它在较低温度（相当于混合物的熔点）下即开始分解。例如特屈儿与梯恩梯的加成混合物，在该混合物的熔点时，其分解速度显著增加，这大概是因为液态物质含有较多的能量和安定性较低之故（参见第Ⅰ卷第 139 页）。经过对纯特屈儿及含有添加物苦味酸的特屈儿在 140～150℃ 时的分解动力学的研究，得出如下结论[38]：由于特屈儿在该温度下水解生成苦味酸，结果使反应速度增加●。生成的苦味酸量越多，融熔特屈儿的分解速度越高。

熔点为 128.5℃ 的特屈儿，在 100℃下加热 24 小时后，熔点下降 0.4℃；加热 600 小时后，熔点降为 71℃[33]。

于减压下（几毫米汞柱）在 120℃ 时加热特屈儿，在实验前期放出的气体，几乎全部是氮和一氧化碳。

靠近实验末期，产生可觉察量的二氧化碳。在实验的任何阶段，都没有发现氧化氮。

根据资料〔39〕的数据，特屈儿的爆发点为 196℃；当从 100℃以 20 ℃/分的速度加热时，特屈儿在 187℃ 时发火。

将特屈儿置于加热了的铜板的表面，它发生爆炸的温度如下[40]：

236℃时经 6.2 秒后爆炸　　302℃时经 0.4 秒后爆炸

260℃时经 2.0 秒后爆炸　　310℃时立即爆炸

280℃时经 1.1 秒后爆炸

● 此句原文的文法有误，译者改译如此。——译者注

根据资料〔32〕的数据，特屈儿热分解的活化能 $E=60.0$ 千卡/克分子，$\log B=27.5$。资料〔38〕报导的数据与此相近。但在较高温度（211～260℃）下，特屈儿热分解的活化能 $E=38.0$千卡/克分子，$\log B=15.4$〔41〕。在更高温度（260～300℃）下，特屈儿热分解的活化能甚至更低，$E\approx20.0$千卡/克分子〔42〕(根据资料〔40〕给出的爆发点数据算出)。

将特屈儿在密闭安瓶内于 150℃ 下加热时，它不易爆炸。但在高于 150℃(例如 150～170℃)下加热特屈儿，由于长期连续加热分解而引起的链式反应，可以导致爆炸的发生〔43〕。

3-1-7 爆炸性质

特屈儿是比梯恩梯更猛烈的炸药（其威力随所用的测定方法不同，介于梯恩梯的 110～130%间)。特屈儿的冲击感度和摩擦感度（特别是对步枪子弹的感度）高于梯恩梯。

与其他炸药的爆炸产物成分一样，特屈儿的爆炸产物成分与起爆方法和密度等有关。密度为 1.56 的特屈儿的分解反应式为〔45〕：

$$C_{24.4}H_{17.4}O_{27.9}N_{17.4}=5.59CO_2+10.85CO+5.91H_2O+1.89H_2$$
$$+0.03C_mH_n+0.27CH_4+0.6HCN+0.58C_2N_2+7.82N_2+5.8C$$

特屈儿的爆热为 1095 千卡/公斤，爆炸产物气体体积为 750 升/公斤，爆温为 3530℃。

资料〔27〕给出的数据与此相近，其值分别为：1090千卡/公斤，710升/公斤，3370℃。

随装药密度的不同，特屈儿可发生强度很不相同的爆炸或爆轰，因而有不同的爆炸热或爆轰热〔46〕：

密度小于或等于 0.9	935 千卡/公斤(爆炸)
密度 1.1～1.3	1070 千卡/公斤
密度 1.45～1.71	1160 千卡/公斤(爆轰)

某些研究者报导，特屈儿的冲击感度可表示为引起苦味酸爆炸所需冲击能的70～80%。

根据若干研究者的数据，以铅垛法测定的特屈儿的威力，在 340～390 厘米^3 间变化，即相当于苦味酸威力的 114～120%。

各研究者报导了如下的特屈儿的爆速值：

密　度	爆　速(米/秒)	数据来源
1.0 和1.53	分别为5450和7215	参考文献〔47〕
1.0	5600	参考文献〔48〕
1.43	6425	参考文献〔49〕
1.63～1.65	7200	参考文献〔27〕
1.63～1.65	7520	参考文献〔50〕
压制的丸状药(密度未给出)	7230	参考文献〔51〕

在 6* 标准雷管作用下，装药密度为 0.94 和直径为 25 毫米的特屈儿装药，开始爆轰时速度较低，经过一定距离（没给出具体数值）后，爆速增加〔52〕。

装填密度为 0.3 的特屈儿的炸药力，曾在压力弹内测定，并同时测定了其他炸药的炸药力以进行比较〔51〕。所测定的各炸药的压力值及由压力值计算出的爆温列于表 10。

表 10

炸　　药	压力(公斤/厘米²)	爆温(℃)
特 屈 儿	4684	2911
苦 味 酸	3638	2419
梯 恩 梯	3749	2060
三硝基苯	3925	2356

将特屈儿装于直径为 24 毫米的管内，它能燃烧。根据资料[53]，密度为 0.9 时，特屈儿的燃烧速度可用下式表示为温度的函数：

$$\frac{1}{u_m}=31.50-0.055T_0$$

图 6 所示的是 u_m 及 $\frac{1}{u_m}$ 与 t 的关系。

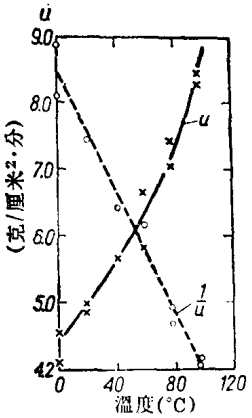


图 6　特屈儿的燃烧速度与起始温度的关系[53]

特屈儿的一个很重要的性能是它的爆轰感度良好。因此，特屈儿做为炸药用做雷管和传爆药的重要性曾迅速增长。有人比较了在各种起爆药作用下，特屈儿与梯恩梯的爆轰感度，其极量药量值列于表 11[54]。

经测定[55]，引起梯恩梯与特屈儿混合物爆轰所需的雷汞(90%)与氯酸钾(10%)混合物的极限药量如表 12 所示。

表 11

起 爆 药	引起爆轰的极限药量(克)	
	梯 恩 梯	特 屈 儿
雷　　汞	0.36	0.29
雷　　银	0.095	0.02
叠氮化铅	0.09	0.025
叠氮化银	0.07	0.02

表 12

混合物成分(%)		极限药量(克)
梯 恩 梯	特 屈 儿	
100	0	0.25
90	10	0.22
80	20	0.21
50	50	0.20
0	100	0.19

3-1-8 毒　　性

特屈儿是一个有毒物质，呼吸它的粉尘能引起中毒症状。据报导[56]，特屈儿粉尘在空气中的浓度为 1.5 毫克/米³ 时是有毒的。但较此为低的浓度也能引起中毒。特屈儿对皮肤有特别显著的作用，能使皮肤产生过敏症状：首先是表皮转变成黄色，随后发展成皮炎。从事特屈儿生产，特别是处理特屈儿的工人，应当穿防护服。暴露于特屈儿粉尘中的部分身体，应用含 10% 过硼酸钠的乳液层保护。每天洗澡是必不可少的。空气中含有特屈儿粉尘时，经常引起上呼吸道发炎和脓肿。特屈儿中毒也伴随有一般的症状，如使人食欲减退、失眠和眩晕等。

特屈儿引起的中毒症状一般在开始与特屈儿接触 2～3 星期后发生。在很多情况(60～68%)下，某些对特屈儿适应的人能显著减小中毒的可能，中毒症状也显著减轻。

据资料〔57〕报导，第二次世界大战期间，美国一个工厂中从事处理特屈儿的1258名工人中有944人发病；在另一工厂中，800～900名工人中有404人受到特屈儿的侵害。

3-1-9 特屈儿制造

1. 由二甲基苯胺的硝化制特屈儿

根据资料〔58〕，用于制造特屈儿的二甲基苯胺应为淡黄色液体，15℃时的比重为0.955～0.960，沸点为192～194℃，在192.7～193.7℃间的馏出量应不小于95%，不允许含水及苯胺，允许含微量的甲基苯胺。

用于硝化二甲基苯胺的硝酸和硫酸应符合一般硝化用酸的纯度。通常采用浓度为92～98%、氮氧化物含量小于3%的硝酸。硫酸浓度可在96～99%间变化。硝化用硝硫混酸中的硝酸含量应较高，即硝酸含量不小于65%。

（1）二甲基苯胺硫酸盐的制造　制造特屈儿时，通常不直接硝化二甲基苯胺，而是将其先溶于浓硫酸中，然后硝化所得的二甲基苯胺硫酸盐。直接硝化二甲基苯胺的反应这样激烈，以致只能在第43～44页所述的特殊条件下才能进行。制造特屈儿的多年实践表明，硫酸与二甲基苯胺的用量比● 不能低于3:1。硫酸用量过小有碍硝化反应的进行（此时由于还有部分二甲基苯胺未事先转变成硫酸盐，当用间断法硝化时，可能在硝化机中引起着火）。但硫酸与二甲基苯胺的用量比也不能过高（例如达100:1），否则对特屈儿的得率有不利的影响。二甲基苯胺溶于硫酸时的温度应维持在20～45℃间，但不能再高，以免苯环磺化。

图7所示的是将二甲基苯胺溶于硫酸的装置流程图，这是由资料〔58〕提出但经过某些改进的。这套装置包括一个硫酸计量槽（1）和二甲基苯胺计量槽（2）。操作时，首先将14400公斤96%的硫酸加入反应器（3）中，随后在温度保持25～30℃下，加入1000公斤二甲基苯胺。二甲基苯胺的加料时间应大于3小时。加料完毕后，将反应器内容物在40℃下保持30分钟，最后冷却至20℃。用泵将二甲基苯胺硫酸盐溶液扬至贮槽（4），并由此自流至硝化机（5）。

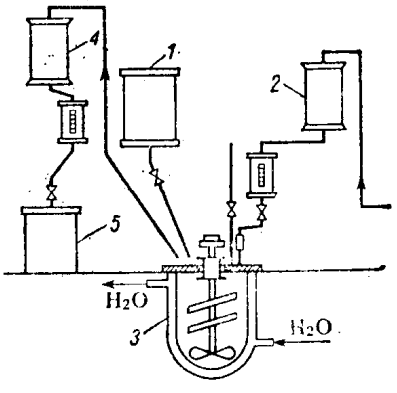


图7　溶解二甲基苯胺于硫酸中的装置流程图〔58〕

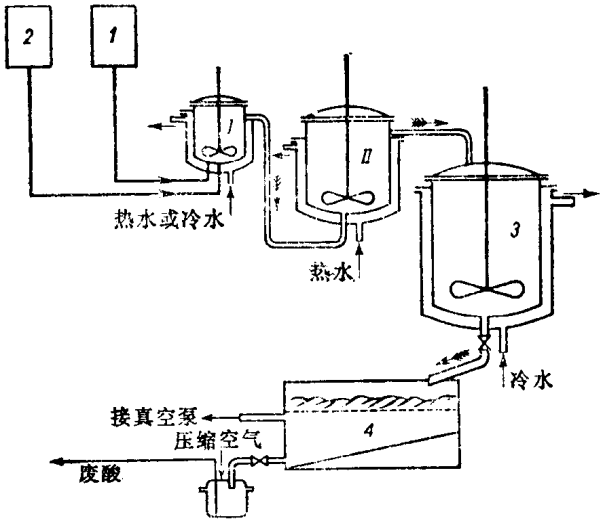


图8　二甲基苯胺连续硝化流程图

● 指重量比。——译者注

二甲基苯胺硫酸盐溶液在硝化前，应检验其中是否含有游离的二甲基苯胺，其方法是用大量的水处理被检验试样，如果溶液混浊，则表示有游离二甲基苯胺存在。此检验是很重要的(原因见前)。

（2）硝化 （见资料〔59〕和〔29〕）在70℃时进行的连续硝化法是最安全和最合理的。图8所示的是典型的硝化装置流程图。

硝酸在计量槽（1），二甲基苯胺硫酸盐溶液在计量槽（2）计量后，二者均流入硝化机（Ⅰ），它们的流速比系这样控制：应使15.4份二甲苯胺硫酸盐溶液与9.2份组成如下的硝化混酸混合：

HNO_3	67%
H_2SO_4	16%
H_2O	17%

将硝化机内容物加热至68℃，然后停止加热，而将硝化机温度保持在60～72℃。必要时，硝化机可在外部进行冷却。为了安全而有效的硝化，必须进行很激烈的搅拌，以保证反应液一加入就几乎立即混合。因为反应混合物在硝化机（Ⅰ）中的停留时间很短，可能硝化不完全，故硝化机（Ⅰ）的内容物经过一溢流口流至容积较大的反应器（Ⅱ）中，反应器（Ⅱ）也装有搅拌器。在反应器（Ⅱ）中，采用加热的方法也保持与硝化机（Ⅰ）相同的温度(70℃)。硝化反应在反应器（Ⅱ）中得以完成，随后反应液和部分结晶产物一同流至结晶器（3），并在此被冷却至20℃，再进入真空过滤器（4）。过滤后，特屈儿收集在过滤器中，而废酸则送往脱硝。

制造特屈儿的硝化反应，如同其他很危险的放热反应的连续生产过程一样，为了保证人身安全，下述预防措施是极为重要的：

① 硝化器内的不锈钢冷却蛇管必须装置得能使反应热迅速移走，以使硝化器内容物能很快被冷却(蛇管在图8中未画出)。

② 激烈的和可靠的搅拌是必不可少的。搅拌器应备有由蓄电池带动的备用马达，以便在主马达损坏时代替主马达。硝化机还应装有压缩空气管，以便在不得已时能提供硝化机搅拌用的空气。

硝化时，放出二氧化碳及二氧化氮●，这些气体被送至吸收塔，在此能回收大量的硝酸。

（3）特屈儿的洗涤 过滤后的特屈儿装入铝桶，由硝化工房送至专用的洗涤工房，并在此加入洗涤槽(图9)中煮洗。装有搅拌器的容量为1350升的洗涤槽可以是带有不锈钢衬里的木槽。在洗涤槽中，水通过管(1)加入，并通过管(2)喷射入直接蒸汽加热。

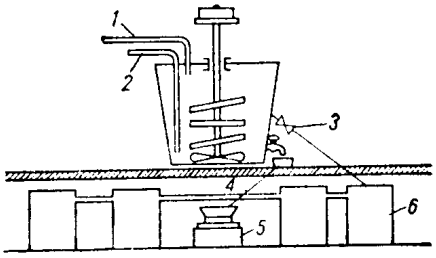


图9 特屈儿洗涤装置流程图〔58〕

洗涤时，将槽内容物与水一起搅拌30分钟，然后静置30～40分钟，再通过槽上部的阀门将槽内水层倾析至多个沉淀槽（6）中。洗涤时，特屈儿首先用冷水洗涤，然后按下

● 实际上，在硝化时放出的气体中，包括除五氧化二氮以外的各种氮的氧化物。——译者注

次序相继用较高温度的洗涤水洗涤：40℃，60℃，80℃和 90 或 100℃。

洗涤后的特屈儿通过一个大阀门和沟（4）送至真空过滤器（5）。过滤和排走洗涤水后，含水 16～18%的湿特屈儿送往结晶。沉淀槽中的特屈儿，每十天收集一次。洗涤后的特屈儿可能含有泥沙和其他机械杂质，因此必须进行重结晶精制●。

洗涤后的特屈儿的含酸量(以硫酸计)不能超过 0.015%。如含酸量过高，必须再次洗涤。洗涤后的特屈儿是黄色或浅红黄色结晶。

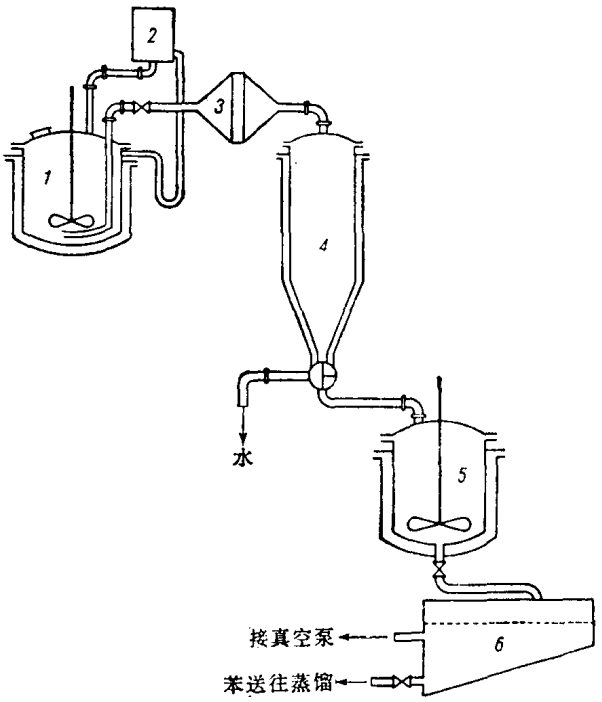


图10　特屈儿结晶装置流程图

（4）从苯中结晶　用于结晶的是新洗涤的和经去酸的湿特屈儿。结晶时，将特屈儿加入装有搅拌器、加热夹套和回流冷凝器（2）的容器（1）●（图 10）中。容器（1）中事先装有苯，随后加入特屈儿。在搅拌的同时，将容器内容物加热，直至特屈儿全部溶解。随后令溶液通过热过滤器(3)。不溶于苯的物质留在过滤器中，而含有水层的澄清的苯溶液则流至热分离器（4），水层在此被分离除去。水层中含有由特屈儿苯溶液中洗出的残酸。此后，特屈儿苯溶液送入结晶器（5），在此由于溶液被冷却而使特屈儿结晶，随后在真空过滤器（6）中使结晶与母液分开。特屈儿结晶不应离心分离，因为这是过于危险的。

重结晶精制后的特屈儿在架式干燥器上于 55～60℃下干燥 24 小时。但如采用真空干燥，干燥时间可缩短至 12 小时。

通常在干燥敏感和危险炸药时所有可能采取的安全措施，例如暖气片的经常除尘，地板的清扫等，在特屈儿干燥时也应采用。

干燥后的特屈儿用接地良好的铜振动筛筛选。

（5）从丙酮中结晶　特屈儿也可用冷却的方法从丙酮中结晶，但用水从丙酮溶液中沉析出结晶的方法是可取的，因为这可以除去特屈儿中的微量残酸和得到很细结晶的产品，这种产品和从苯中结晶制得的产品混合，可得到流散性特屈儿。从丙酮中结晶所采用的设备，除了不需要分离器，但需要一个大得多的结晶器（用以容纳丙酮溶液和加入用以沉淀结晶的水）外，原则上与图 10 所示者相同。

（6）特屈儿的规格　根据苏联标准 OCT5 的技术要求，一级特屈儿应符合下述规格：

凝固点（最低）	127.7℃
水分和挥发分含量（最大）	0.02%
丙酮不溶物（最大）	1%
酸度（以硫酸计，最大）	0.01%

● 特屈儿精制的目的还在于除去硝化时生成的某些副产物，如联苯胺的硝基衍生物等。——译者注

● 即溶解器。——译者注

根据美国要求[59]，高级特屈儿应符合下述规格：

熔点	128.5～129.1℃
酸度（以硫酸计，不超过）	0.08%
120℃真空试验，在40小时内放出的气体量不多于	4.0厘米^3

2. 由二硝基甲基苯胺的硝化制特屈儿

按照德国的方法[60]，特屈儿分两段制造，首先是制造二硝基甲基苯胺，然后将它硝化为特屈儿。

二硝基甲基苯胺系在氢氧化钠参与下，以二硝基氯苯与甲胺反应制得。制备时，先将300升水、1140升35%的氢氧化钠水溶液与1225公斤25%的甲胺水溶液混合，然后将所得的混合液在多于12小时内，加入到激烈搅拌下的已加热至95～100℃的二硝基氯苯的水悬浮液中，此悬浮液系将2000公斤二硝基氯苯悬浮于1350升水中制得。

加料完毕后，将全部反应物再搅拌一小时以上，然后在继续搅拌下使反应物冷却，待二硝基甲基苯胺结晶后离心分离。这样制得的二硝基甲基苯胺用与硝化二甲基苯胺同样的方法硝化。二硝基甲基苯胺硝化时，不致放出像二甲基苯胺硝化时那样多的气体产物，反应不如那样激烈，并可在较低温度下进行。

根据资料[61]，二硝基甲基苯胺的硝化采用过量20%的硝酸进行。用于溶解二硝基甲基苯胺和制造硝化用硝硫混酸的硫酸浓度应如此选择：即使得当二硝基甲基苯胺硫酸溶液加入硝化机中硝化时，在硝化过程中硝化混酸总是含水16%，硝化混酸的组成是：

HNO_3	78%
H_2SO_4	6%
H_2C	16%

为了使二硝基甲基苯胺能溶于硫酸中，采用860份前次硝化的废酸，168.5份95%的硫酸和117.5份20%的发烟硫酸组成的混酸。硝化废酸的组成是：

HNO_3	1.0%
NO_2	0.5%
H_2SO_4	82.5%
H_2O	16.0%

硝化时，系将二硝基甲基苯胺的硫酸溶液缓慢加入装有硝化混酸的硝化机中。加料时间约一小时。加料时，混酸的温度保持在30℃。

反应开始10分钟后即有特屈儿结晶开始析出。

二硝基甲基苯胺硫酸溶液与硝化混酸混合后●，将反应物温度升至50～55℃，并保持40分钟。由于半液态混合物中含有结晶，故反应液形成紫色，并逐渐转变成灰色，然后转变成黄色。当反应液转变成淡黄色时，硝化即告完成。随后令硝化机内容物冷却至20℃，再将产物在真空过滤器上滤出，抽出的废酸（1290份）有2/3循环用于硝化，1/3送往脱硝。

过滤出的特屈儿加入水（500份）中，此水应这样加热：即使得特屈儿加入时，其温

● 即加料完毕后。——译者注

度保持 50℃。将特屈儿的水悬浮液搅拌 10～15 分钟，然后将特屈儿过滤出来，并用冷水洗涤，直至除去残酸（用甲基橙为指示剂检验）。洗涤后的特屈儿在 70℃下干燥。

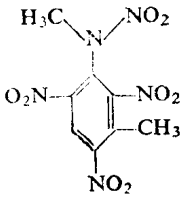
由 100 份二硝基甲基苯胺可制得 138.6 份特屈儿，即实际得率为理论得率的 95.3%。这样制得的特屈儿，其熔点为 128.4℃。如果必要，可进行重结晶精制。

每生产 1000 公斤特屈儿，原材料消耗定额如下：

二硝基甲基苯胺	720 公斤
95%的硫酸	617 公斤
20%的发烟硫酸	642 公斤
含 87%的硝酸和 5%的水的混酸㊀	507 公斤
50%的硝酸	165 公斤

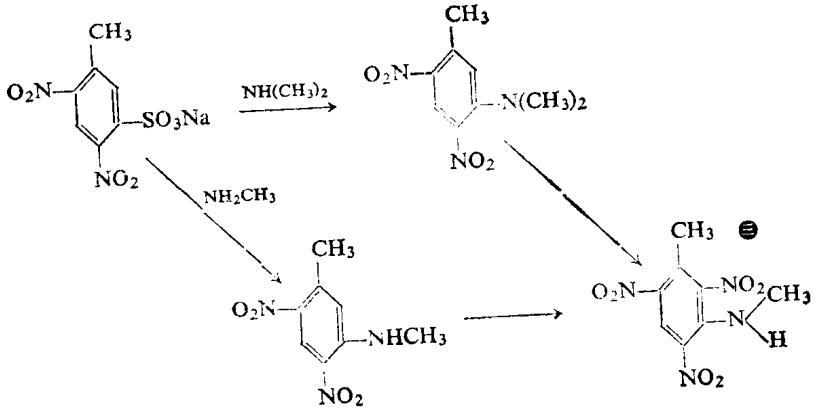
3-1-10 特屈儿的同系物和同型物

1. 2,4,6-三硝基-3-甲基苯甲硝胺（甲基特屈儿，甲苯特屈儿）



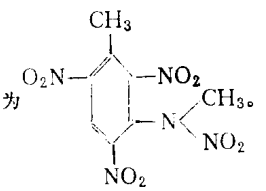
熔点 101～101.5℃

硝化 N，N-二甲基-间-甲苯胺时制得了甲基特屈儿[62]。第一次世界大战期间，英国的研究者用下法由 γ-三硝基甲苯（α-三硝基甲苯的主要异构物，见第 I 卷）的亚硫酸化产物㊁制得了甲基特屈儿：



㊀ 该混酸的其他组份为硫酸，这种组成的混酸俗称梅兰酸。——译者注

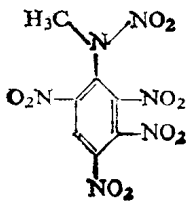
㊁ 即2,4-二硝基-间-甲苯磺酸钠，存在于亚硫酸钠精制梯恩梯的母液中。——译者注

㊂ 此结构式原文有误，应为  ——译者注

上述反应过程已为人所证明[40]，并且发现，甲基特屈儿的热安定性比特屈儿略好。例如甲基特屈儿与加热至320℃的金属表面接触时立即爆炸（而特屈儿在310℃时爆炸）。

甲基特屈儿是一个爆炸强度近似于苦味酸的炸药。

2. 2,3,4,6-四硝基苯甲硝胺及其衍生物

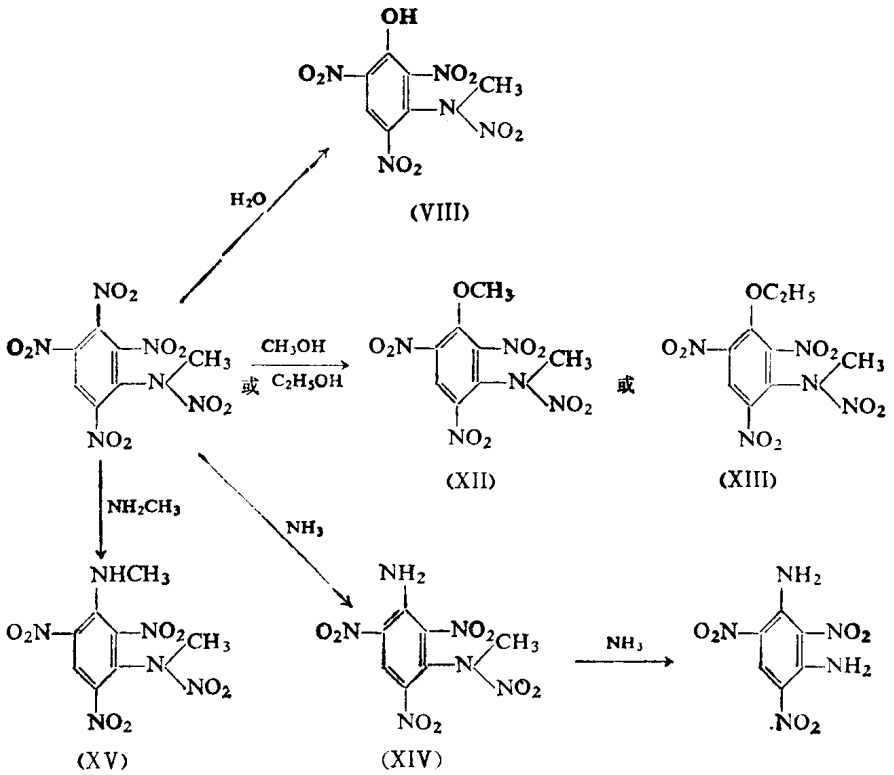


熔点 146～147℃

(Ⅶ)

2,3,4,6-四硝基苯甲硝胺是硝化二甲基苯胺（特别是硝化甲基苯胺）以制特屈儿时生成的杂质[64,16]。这是因为在硝化开始时，硝基可进入甲氨基的间位。

资料〔65〕报导了硝化间-硝基甲苯胺以制2,3,4,6-四硝基苯甲硝胺的反应，资料〔66〕阐明了用OH、OCH_3、NH_2和$NHCH_3$等原子团取代此化合物间位上的硝基以将其转变成多种其他物质的条件：



上述反应所生成的是下述化合物：

Ⅷ 2,4,6-三硝基-3-甲硝氨基苯酚（熔点183℃）

Ⅻ 2,4,6-三硝基-3-甲硝氨基苯甲醚（熔点96～97℃）

ⅩⅢ 2,4,6-三硝基-3-甲硝氨基苯乙醚（熔点98～99℃）

ⅩⅣ 2,4,6-三硝基-3-甲硝氨基苯胺（熔点188℃，在较浓的氨水长期作用下，生成

2,4,6-三硝基-间苯二胺，见第Ⅰ卷）

Ⅹ Ⅴ 2,4,6-三硝基-3-甲硝氨基-N-甲基苯胺（熔点190～192℃）。

业已测定了所有上述化合物的以特屈儿为标准的相对感度和安定性（表13）[66]。

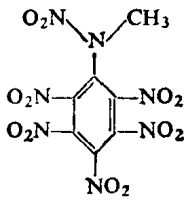
表 13

化合物	冲击感度，不发生爆炸的最大落高（厘米）		爆发点(℃)	安定性
	2公斤	10公斤		
Ⅷ	30～33	—	197	95℃下3天内稳定
Ⅺ	—	15～16	198	90℃下2小时后分解
XIII	—	16～19	202	同上
XIV	43～45	—	201	95℃下30天内稳定
特屈儿(标准)	50～51	14	196	95℃下185天内稳定

由于化合物（VIII）中存在酚基，所以它能形成具有爆炸性的盐。但其铅盐固有吸湿性而无实际价值。

化合物（XV）易于进一步硝化生成下述的二硝胺（所谓二特屈儿）。

3. 2,3,4,5,6-五硝基苯甲硝胺（N-2,3,4,5,6-六硝基-N-甲基苯胺）

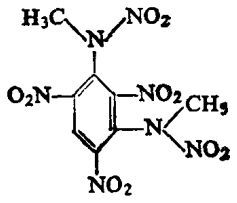


熔点 132℃(分解)

此化合物系硝化3,5-二硝基-N-甲基苯胺及3,5-二硝基-N,N-二甲基苯胺的混合物制得[67]。

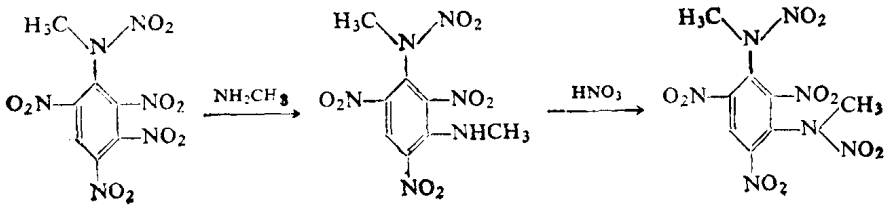
此化合物是不稳定的，在高于它的熔点或在水中沸腾时即易于分解。

4. 2,4,6-三硝基-1,3-二-(甲硝氨基)-苯（二特屈儿）



熔点 206℃

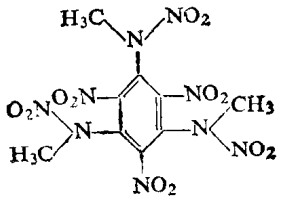
硝化N，N′-二甲基间苯二胺或N,N，N′，N′-四甲基间苯二胺可制得此爆炸化合物[68]。制造此化合物的比较实际可行的方法，系由四硝基苯甲硝胺（VII）（第60页）制造[66]：



二特屈儿的化学性质与特屈儿很相似。

二特屈儿的冲击感度比特屈儿高，前者在落锤重为 2 公斤，落高为 21～26 厘米时爆炸，而后者发生爆炸所需的落高为 49～51 厘米。二特屈儿的爆发点是 214℃（特屈儿是 196℃）。二特屈儿比特屈儿不安定得多，它在 95℃ 下加热四天即分解，而特屈儿在该温度下能经受加热 185天[66]。

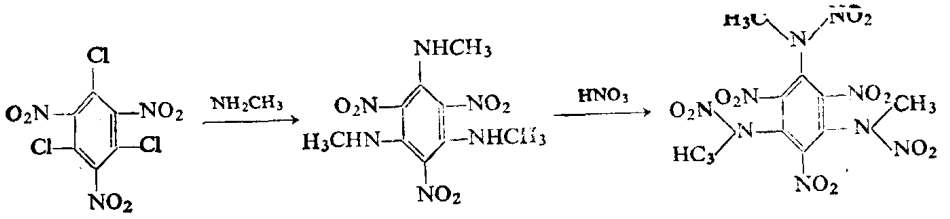
5. 2,4,6-三硝基-1,3,5-三-(甲硝氨基)-苯(三特屈儿)



熔点 280℃(分解)

硝化 2,4,6-三硝基-1,3,5-三甲氨基苯时制得了三特屈儿[69]。前者系由 3,5-二氯(或二溴)-2,4,6-三硝基苯甲醚与甲胺的乙醇溶液作用制得。

制备三特屈儿的更方便的方法，系由对称三氯三硝基苯制备[70]：



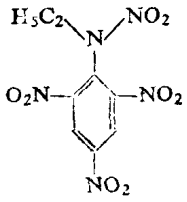
熔点 268～270℃

有人在压力弹内测定了装填密度为 0.05 的三特屈儿的炸药力，测得的值比梯恩梯约大 46%：

梯恩梯压力为	420 公斤/厘米^2
特屈儿压力为	580 公斤/厘米^2
三特屈儿压力为	613 公斤/厘米^2

根据资料[71]的数据，三特屈儿的铅铸扩张值为 130（以苦味酸为 100）。在压力为 1500 公斤/厘米^{2}时，三特屈儿的装药密度可达 1.43。

6. 2,4,6-三硝基苯乙硝胺（乙基特屈儿）



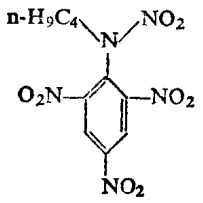
熔点 96℃

硝化乙基苯胺或二乙基苯胺时，首次制得了乙基特屈儿[8]。它的物理和化学性质与特

屈儿相似。做为一个炸药，它弱于特屈儿。它的冲击感度和在铅铸中测得的威力比苦味酸略大。

根据资料[71]的数据，乙基特屈儿的铅铸扩张值为104（以苦味酸为100）。在压力为1500公斤/厘米^{2}时，它的装药密度可达1.63。

7. 2,4,6-三硝基苯-正-丁基硝胺（丁基特屈儿）



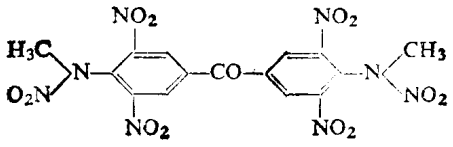
熔点 97.5～98℃

硝化N-正-丁基苯胺或以正-丁胺与二硝基氯苯作用然后硝化二硝基-N-正-丁基苯胺，均可制得丁基特屈儿。

在物理性质和化学性质方面，丁基特屈儿与特屈儿相似。但丁基特屈儿的冲击感度低，与梯恩梯很相近，这是值得注意的。因为丁基特屈儿较梯恩梯略为猛烈，同时它被雷汞起爆的爆轰感度较高，故有人曾提议将其用做雷管、传爆药柱和其他起爆用品[72]。

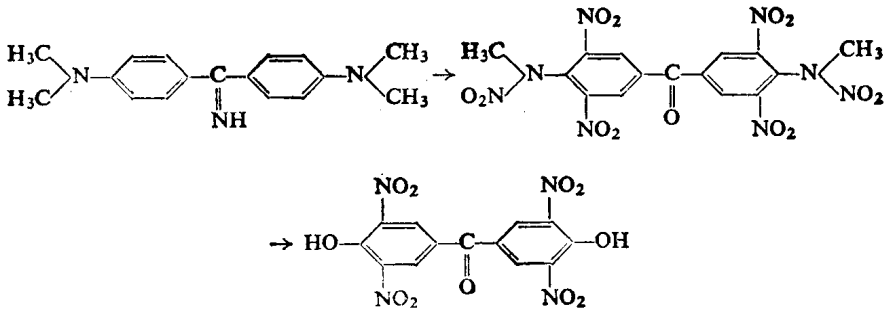
3-1-11 特屈儿的多环同型物

1. 3,5,3′,5′-四硝基-4,4′-二-(甲硝氨基)-二苯基酮

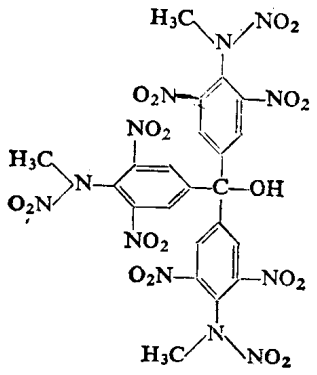


熔点 200℃

硝化二-(对二甲氨苯基)-甲酮（米克勒氏酮）制得了此化合物[73]。以硝硫混酸硝化二-(对二甲氨苯基）代甲亚胺也制得了它[74]。与2%的氢氧化钾溶液共热，此化合物转变成相应的硝基酚。

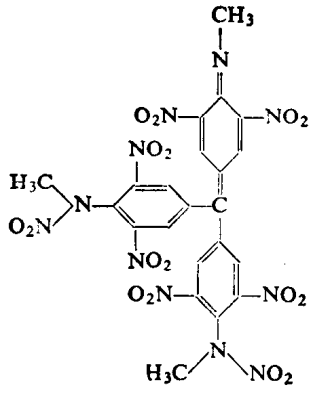


2. 3,5,3′,5′,3″,5″-六硝基-4,4′,4″-三-(甲硝氨基)-三苯基甲醇

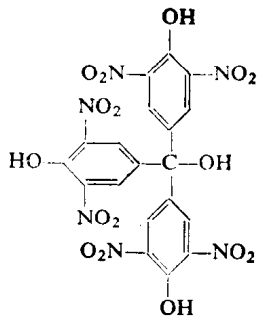


Ⅰ，228℃（分解）

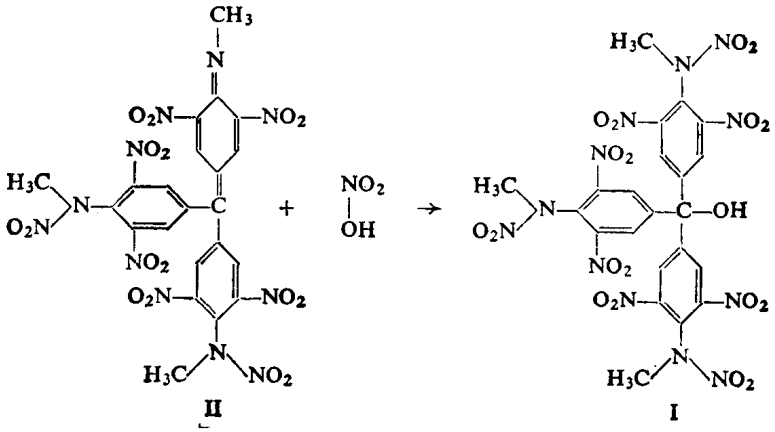
用硝硫混酸硝化结晶紫罗兰时制得了此化合物[74]。它与2%的氢氧化钾溶液共热，生成二种产物：半醌（Ⅱ）和酚（Ⅲ）。用浓硝酸处理化合物（Ⅱ），它能加成一个分子的硝酸而转变成化合物（Ⅰ）：



Ⅱ

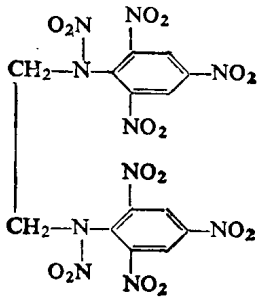


Ⅲ



Ⅱ　　Ⅰ

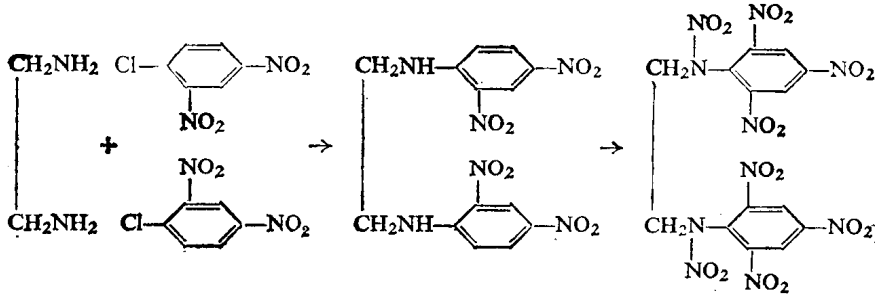
3. 六硝基二苯基乙烯二硝胺（二特屈儿●，双特屈儿或奥吐儿）



熔点218℃

双特屈儿也许有可能得到实际应用。以浓硫酸与无水硝酸的混合物于30～35℃下硝化二苯基乙烯二胺时首次制得了双特屈儿[75]。后来，研究出了把它用做雷管的实际方法[76]。

制造双特屈儿最方便的方法是使乙烯二胺与二硝基氯苯相互反应，然后硝化该反应所得到的胺：

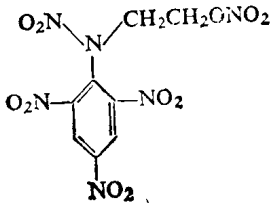


双特屈儿十分安定。它的爆炸强度类似特屈儿，但冲击感度较近于太安。

根据资料[71]的数据，在1500公斤/厘米^{2}下压药，双特屈儿的密度可达1.50。它在密度为1.60时的爆速是7350米/秒。双特屈儿的铅铸扩张值为115（以苦味酸为100）。

§3-2 硝胺-硝酸酯

1. 三硝基苯-β-羟乙基硝胺硝酸酯（膨特里儿，膨蒂儿）



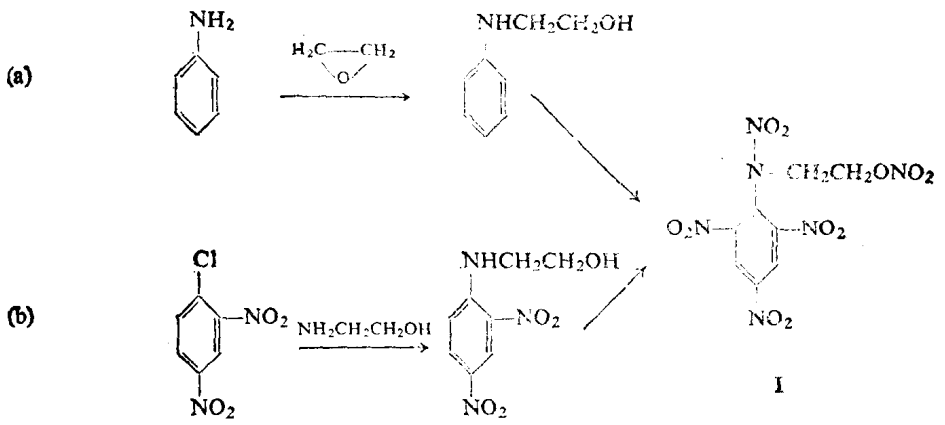
熔点 126℃

膨特里儿是结晶物质，易溶于大多数有机溶剂（包括硝化甘油）中。资料[77]首次报导了它的制取方法，并推荐其做为炸药。后来，资料[78]及[79]曾详细地介绍了研究膨特里儿的情况。

膨特里儿已用两种方法制得：（a）由苯胺和环氧乙烷反应[80]；（b）由二硝基氯苯和

● 前述的2，4，6-三硝基-1，3-二-(甲硝氨基)-苯也称二特屈儿。——原注

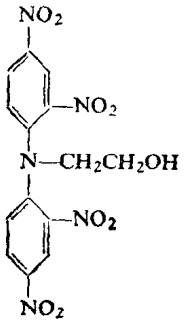
乙醇胺反应，然后硝化由（a）制得的N-(β-羟乙基)-苯胺和由（b）制得的二硝基-N-(β-羟乙基)-苯胺，即可制得膨特里儿。



I

熔点 222℃

采用（b）法时，生成一定量的副产物——二苯胺衍生物（Ⅱ）：



II

膨特里儿的比重为1.82，视密度为0.45。在约230公斤/厘米²压力下，其压药密度可达0.74。

膨特里儿与加热至235℃的金属表面接触，在三秒钟内爆炸。膨特里儿的化学安定性是令人满意的。

膨特里儿具有高的爆炸强度，这是值得注意的。根据不同研究者的数据，其值等于或略高于特屈儿。例如，膨特里儿的铅堵扩张值比特屈儿大20%。密度为0.80时，膨特里儿的爆速是5400米/秒，而梯恩梯是4450米/秒（同样尺寸的装药）。

膨特里儿的冲击感度比特屈儿低(在落锤试验中，不发生爆炸的最大落高，膨特里儿为50厘米，而特屈儿为27.5厘米，苦味酸为42.5厘米)。

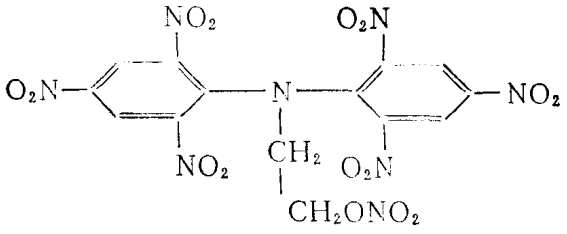
据资料[71]报导，密度为1.56时，膨特里儿的爆速为7180米/秒。膨特里儿的铅堵扩张值为114（以苦味酸为100)。在压力为1500公斤/厘米²下，膨特里儿的装药密度可达1.68。

膨特里儿的极限起爆药量与其他炸药的比较列于表14[78]。

表 14

炸　　药	雷汞(克)	叠氮化铅(克)
膨特里儿	0.150	0.025
特屈儿	0.165	0.03
苦味酸	0.025	0.12
梯恩梯	0.240	0.16

2. 六硝基二苯基-β-羟乙基胺硝酸酯



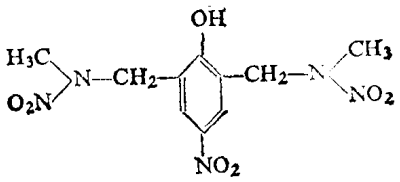
熔点 184℃

根据资料[81]，此化合物系硝化四硝基二苯基-β-羟乙基胺（Ⅱ）制得，而（Ⅱ）是由二硝基氯苯与乙醇胺制备二硝基-N-(β-羟乙基)-苯胺❶的副产物（见前，第66页）。

六硝基二苯基-β-羟乙基胺硝酸酯的爆炸性质与膨特里儿相似。加热时，它较膨特里儿稍安定。它的爆发点介于390～400℃间。此化合物的冲击感度较膨特里儿略低，而在铅堵实验中测得的威力则较大（约大3%）。它所需的起爆能较膨特里儿、特屈儿及苦味酸强而较梯恩梯弱。

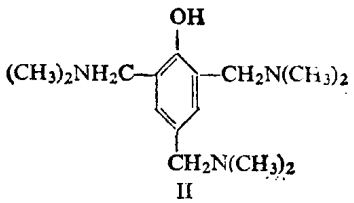
§3-3 硝胺-硝基酚

在文献中报导过的这类化合物仅有2,6-二-(甲硝氨基代甲基)-4-硝基苯酚（Ⅰ）。在化合物（Ⅰ）中，C-硝基的位置尚未肯定，因此，C-硝基位于羟基对位❷的结构式也仅是一种可能的结构式。



（Ⅰ）熔点 156℃

资料[82]曾叙述过化合物（Ⅰ）。此化合物系用比重为1.40的硝酸在40℃时硝化2,4,6-三-(二甲氨基代甲基)-苯酚（Ⅱ）制得。根据资料[83]，原料（Ⅱ）系由苯酚、甲醛和二甲胺缩合制得。



Ⅱ

化合物（Ⅰ）与比重1.40的硝酸在80℃激烈反应二小时后，发生硝解和硝化，并生成苦味酸。

化合物（Ⅰ）是爆炸强度中等的炸药；它的铅堵扩张值为250厘米^3。其冲击感度比

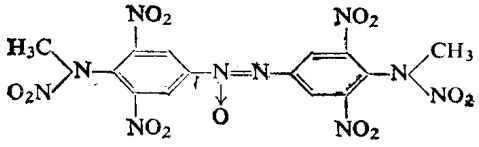
❶ 此化合物名称原文误为dinitrotriphenyl-β-hydroxyaminoethane。——译者注。

❷ 原文误为邻位。——译者注

梯恩梯小，爆发点（195～200℃）与特屈儿大致相同。它能形成可燃性的盐，其铅盐、铵盐和钾盐能猛烈燃烧，并发生尖锐的爆炸声。

§3-4 硝胺-氧化偶氮化合物

硝化双-(4,4′-二甲氨基)-氧化偶氮苯时制得了结构如下的六硝基氧化偶氮衍生物(氧化偶氮特屈儿)，即 3,3′5,5′-四硝基-双-(4,4′-甲硝氨基)-氧化偶氮苯。

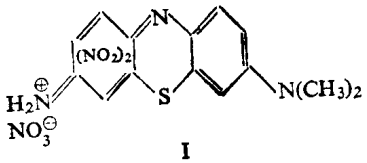


熔点 208～209℃(分解)

§3-5 硝基亚甲基蓝

文献中已叙述过几种亚甲基蓝的硝基衍生物。在温和的条件下(用约 20%的硝酸和亚硝酸钠为硝化剂)，往亚甲基蓝中导入一个硝基，可以得到亚甲基绿[85]。

根据资料[86]，在 50%的醋酸的存在下，亚甲基蓝与密度为 1.33 即浓度为 52%的硝酸作用，可生成“二硝基二甲基硫堇”的硝酸盐，对此化合物曾提出下述的结构式：

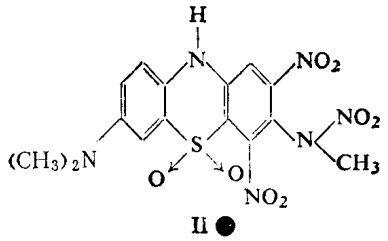


I

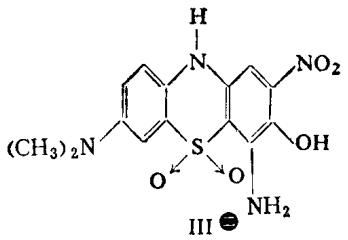
化合物（Ⅰ）上二个硝基的位置尚不知道。

化合物（Ⅰ）中两个二甲氨基中的一个已完全脱出甲基。

一些实验指出，产物（Ⅰ）具有如（Ⅱ）的结构，即是 2,4-二硝基-3-甲硝氨基-7-二甲氨基-5,5-二氧吩噻嗪（Ⅱ）。化合物（Ⅱ）碱性水解生成的酚具有如（Ⅲ）的结构，即是 2,4-二硝基-3-羟基-7-二甲氨基-5,5-二氧吩噻嗪（Ⅲ）[87]。



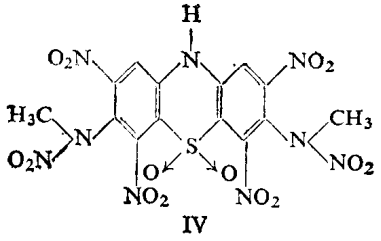
II ●



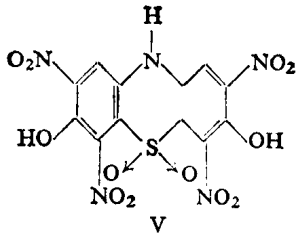
III ⊖

将亚甲基蓝进行激烈的硝化，可生成 2,4,6,8-四硝基-3,7-二-(甲硝氨基)-5,5-二氧吩噻嗪（Ⅳ）。化合物（Ⅳ）与 2%的氢氧化钠溶液共热，二个硝基邻位的甲硝氨基发生通常的水解而生成酚（Ⅴ）[87]。

●⊖ （Ⅰ）(Ⅲ)二结构式原文均有误。——译者注



IV



V

所以产物（Ⅰ）是亚甲基蓝生成化合物（Ⅳ）时形成的中间产物。

化合物（Ⅳ）具有有趣的性质：它易于燃烧而不熔化。

参 考 文 献

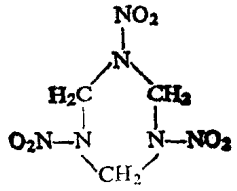
1. K. H. MERTENS, *Ber.* **10**, 995 (1877).
2. W. MICHLER and F. SALATHÉ, *Ber.* **22**, 1790 (1889).
3. P. VAN ROMBURGH, *Rec. trav. chim.* **2**, 31, 103, 304 (1883); **3**, 392 (1884); **8**, 215 (1889).
4. C. E. CLARKSON, I. G. HOLDEN and T. MALKIN, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1556.
5. H. H. HODGSON and J. TURNER, *J. Chem. Soc.* **1942**, 584.
6. K. H. MERTENS, *Ber.* **19**, 2123 (1886).
7. P. VAN ROMBURGH, *Rec. trav. chim.* **5**, 240 (1886); **6**, 251 (1887).
8. T. URBAŃSKI and A. SEMEŃCZUK, *Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III*, 5, 649 (1957).
9. A. SEMEŃCZUK and T. URBAŃSKI, *Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III*, 6, 309 (1958).
10. P. P. SHORYGIN and A. V. TOPCHIYEV, *Zh. obshch. khim.* **8**, 981 (1938).
11. K. J. P. ORTON, *Ber.* **40**, 370 (1907).
12. F. M. LANG, *Compt. rend.* **227**, 1384 (1948).
13. J. ISSOIRE and G. BURLET, *Mém. poudres* 39, 65 (1957).
14. W. E. GARNER and C. L. ABERNETHY, *Proc. Roy. Soc. (London)* **99**, 213 (1925).
15. P. VAN ROMBURGH, *Rec. trav. chim.* **6**, 251 (1887); **8**, 273 (1889).
16. P. VAN ROMBURGH and SCHEPERS, *Verslag Gewone Vergader. Afdeel. Natuurk., Nederland. Akad. Wetenschap.* **22**, 293 (1913).
17. L. DESVERGNES, *Chimie et industrie*, **24**, 785, 1304 (1930).
18. S. BOGDAŁ and D. SMOLEŃSKI, *Bull. Inst. Appl. Chem.* **10**, 3 (1956); *VIth Jubilee Congress of the Polish Chem. Soc.*, Warsaw, 1959, p. 180.
19. W. MICHLER and S. PATTISON, *Ber.* **14**, 2161 (1881).
20. P. VAN ROMBURGH, *Rec. trav. chim.* **41**, 38 (1922).
21. T. L. DAVIS, *The Chemistry of Powder and Explosives*, J. Wiley, New York, 1943.
22. W. C. CRATER, U.S. Pat. 1996146 (1936).
23. W. H. RINKENBACH and E. D. REGAD, U.S. Pat. 1940811 (1934).
24. C. A. TAYLOR and W. H. RINKENBACH, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 104 (1923).
25. A. F. BELAYEV and N. MATYUSHKO, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **30**, 629 (1941).
26. W. E. GARNER and C. L. ABERNETHY, *Proc. Roy. Soc. (London)* **99**, 213 (1921).
27. H. KAST, *Spreng- u. Zündstoffe*, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1921.
28. A. M. PRENTISS, *Army Ordnance* **4**, 242 (1923/24); *Phys. Ber.* **5**, 1469 (1924).
29. W. H. RINKENBACH, *Kirk & Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Interscience, New York, **6**, 51 (1951).
30. T. L. DAVIS and C. F. H. ALLEN, *J. Am. Chem. Soc.* **36**, 1063 (1924).
31. A. P. N. FRANCHIMONT and H. J. BACKER, *Rec. trav. chim.* **32**, 327 (1913).
32. R. C. FARMER, *J. Chem. Soc.* **117**, 1432, 1603 (1920).
33. L. DESVERGNES, *Mém. poudres* **19**, 217 (1922).
34. N. N. YEFREMOV and A. TIKHOMIROVA, *Ann. inst. anal. phys. chim. (U.S.S.R.)* **3**, 269 (1926); **4**, 92 (1928); A. BOGOYAVLENSKII and N. N. YEFREMOV, *ibid*, 3, 299 (1926).
35. N. N. YEFREMOV and O. K. KHAIBASHEV, *Ann. inst. anal. phys. chim. (U.S.S.R.)* **17**, 130 (1949).
36. M. GIUA, *Gazz. chim. ital.* **45**, II, 32 (1915).
37. C. A. TAYLOR and W. H. RINKENBACH, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 73 (1923).
38. C. N. HINSHELWOOD, *J. Chem. Soc.* **120**, 721 (1921).
39. C. F. VAN DUIN, Thesis, Utrecht, 1918.
40. T. URBAŃSKI and M. SCHUCK, unpublished.

41. A. J. B. ROBERTSON, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 667 (1948).
42. K. SZYC-LEWAŃSKA, **unpublished.**
43. S. Z. ROGINSKII and A. YA. LUKIN, *Acta physicochim. U.S.S.R.* 2, 385 (1935).
44. F. LENZE, *Jahresber. Mil. Vers. Amt.* **2**, 6 (1895); 3, 54 (1895); 4, 10 (1897); F. LENZE and H. KAST, *ibid.* **6**, 21 (1899).
45. A. HAID and A. SCHMIDT, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **26**, 253, 293 (1931).
46. T. CARLTON SUTTON, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 992 (1938).
47. J. MARSHALL, *Ind. Eng. Chem.* **12**, 336 (1920).
48. M. A. COOK, *The Science of High Explosives*, Reinhold, New York, 1958.
49. H. SELLE, *Jahresber. Chem.-Techn. Reichsanstalt* **8**, 121 (1929).
50. R. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.* **119**, 1 (1921).
51. A. KOEHLER, according to L. DESVERGNES, *Mém. poudres* **19**, 217 (1922).
52. E. JONES and D. MITCHELL, *Nature* **161**, 98 (1948).
53. K. K. ANDREYEV, *Thermal Decomposition and Burning of Explosives* (in Russian), Gosenergoizdat, Moskva–Leningrad, 1957.
54. F. MARTIN, *Über Azide u. Fulminate* (Habilitationsschrift), Darmstadt, 1913.
55. W. TAYLOR and W. C. COPE, U.S. Bureau of Mines Techn. Paper 145 (1916); *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **35**, 1181 (1916).
56. H. B. TROUP, *Brit. J. Ind. Med.* 3, 20 (1946).
57. L. J. WITKOWSKI, C. N. FISCHER and H. D. MURDOCK, *J. Amer. Med. Assoc.* **119**, 17 (1942).
58. A. M. SOKOLOV, *Manual of Manufacture of Explosives*, Ushakov and Lebedev (Ed.), (in Russian), Goskhimizdat, Moskva–Leningrad, 1934.
59. C. J. BAIN, *Army Ordnance* 6, 435 (1925/26).
60. I.G. Farbenindustrie Manufacture of Intermediates for Dyestuffs, BIOS Final Report No. 986, Part II.
61. G. DESSEIGNE, *Mém. poudres* **28**, 156 (1938).
62. P. VAN ROMBURGH, *Rec. trav. chim.* 3, 414 (1884).
63. Technical Records of Explosives Supply 1914–1918 No. 2; Manufacture of TNT, p. 25, HMSO, London, 1920.
64. P. VAN ROMBURGH, *Rec. trav. chim.* **8**, 274 (1889).
65. J. J. BLANKSMA, *Rec. trav. chim.* **21**, 254 (1902).
66. C. F. VAN DUIN and B. C. R. VAN LENNEP, *Rec. trav. chim.* 39, 145 (1920).
67. J. J. BLANKSMA, *Rec. trav. chim.* **21**, 266 (1902).
68. P. VAN ROMBURGH, *Rec. trav. chim.* **7**, 1 (1888).
69. J. J. BLANKSMA, *Rec. trav. chim.* **27**, 23 (1908).
70. T. URBAŃSKI, *Roczniki Chem.* **17**, 591 (1937).
71. L. MÉDARD, *Mém. poudres* **33**, 45 (1951).
72. T. L. DAVIS, U.S. Pat. 1607059 (1926).
73. P. VAN ROMBURGH, *Rec. trav. chim.* **6**, 368 (1887).
74. S. GALINOWSKI and T. URBAŃSKI, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2169.
75. G. M. BENNETT, *J. Chem. Soc.* **115**, 576 (1919).
76. R. F. B. COX, U.S. Pat. 2125221 (1938).
77. E. C. MORAN, U.S. Pat. 1560427 (1925).
78. R. V. LE CLARK, *Ind. Eng. Chem.* **25**, 1386 (1933).
79. P. VAN ROMBURGH, *Chem. Weekblad* **31**, 728 (1934).
80. E. HERZ, Ger. Pat. 530704 (1930); Brit. Pat. 367713 (1930).
81. R. V. LE CLARK, *Ind. Eng. Chem.* **26**, 554 (1934).
82. A. SEMEŃCZUK, *Biul. WAT* **5**, XXII, 58 (1956).
83. H. A. BRUSON and C. W. MAC MULLEN, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 270 (1941).
84. J. URBAŃSKI and T. URBAŃSKI, *Bull. Acad. Polon. Sci., sér. chim.* **6**, 307 (1958); *Rocznikl Chem.* **33**, 693 (1959).
85. ULRICH, according to G. SCHULTZ: *Farbstofftabellen*, No. 1040, p. 451, Akademische Verlagsges., Leipzig, 1931; Meister, Lucius & Brüning (Höchst), Ger. Pat. 38979 (1886).
86. R. GNEHM, *J. prakt. Chem.* **76**, 407 (1907).
87. T. URBAŃSKI, K. SZYC-LEWAŃSKA and P. KALINOWSKI, *Bull. Acad. Polon. Sci., sér. chim* **7**, 147 (1959).

第四章　杂环硝胺

§4-1　黑　索　金

黑索金或环三亚甲基三硝胺（1,3,5-三硝基六氢-对称-三氮杂苯，1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环已烷）



I

是一个很重要的炸药。它也称为 RDX 和 T4。第二次世界大战中，黑索金做为很多需要高爆炸能量的混合炸药的一个组分，发挥了很重大的作用。黑索金还用做雷管、起爆用品和传爆药柱以代替特屈儿。黑索金广泛地用于与梯恩梯的混合物中，制成所谓黑索利特（hexolite），这是一种半液态的熔融炸药●。梯恩梯、黑索金和铝粉的混合炸药及含有黑索金的塑性炸药也被广泛采用，其中的某些还含有硝酸铵。首次制取黑索金的方法系以硝酸硝化六亚甲基四胺（乌洛托品）的硝酸盐[1]，这在 1899 年发表的专利〔2〕中叙述过。

当时没有提出将黑索金做为炸药，而推荐将它做为医用药物，但在后来发表的专利〔3〕中，就提出将黑索金用于制造无烟发射药。1921 年改进了旧的方法[4]，由硝化乌洛托品本身，而不是它的硝酸盐来制造黑索金。资料〔5〕详细的叙述了硝化乌洛托品以制黑索金的方法，并报导了黑索金的爆炸性能。

当时进行的研究显示了黑索金做为炸药的卓越的价值：它的化学安定性高，仅略低于芳香族硝基化合物；它的爆炸强度大，远超过芳香族硝基化合物（例如梯恩梯和苦味酸）。太安的爆炸强度虽与黑索金大致相同，但它也不如黑索金，因为黑索金具有比太安较低的机械冲击感度和较高的化学安定性。

因此，在一些化学工业较发达的国家，特别是德国、英国和苏联，在战争期间，曾研究出了一些新的，更经济和更安全的制造黑索金的方法。第二次世界大战期间，美国和加拿大也进行了同样的工作。战后，德国法已普遍为人们所知，因为英国、美国和加拿大所研究的方法与德国所采用的方法没有本质的区别，其中的大多数也已发表出来。这些方法包括有由各种形式的甲醛（如多聚甲醛、乌洛托品及简单的希弗（Schiff）碱）和由硝酸铵及乌洛托品硝酸盐做为硝氨基的来源以合成黑索金的原理，它们将在后面进一步详细讨论。

第二次世界大战期间，德国一个月内就生产 7000 吨黑索金。在战末，美国一个月内制造约 15000 吨黑索金。

● 指黑索金与梯恩梯的混合物在适当加温时可成为半液态的熔融物，能用熔铸装法装弹。——译者注

4-1-1 物 理 性 质

黑索金是白色的斜方晶系的结晶[6,7]。各晶轴方向的折射率 n_D 是：$\alpha=1.5775$；$\beta=1.5966$；$\gamma=1.6015$。各研究者报导的黑索金的熔点是：202℃，203.1℃，204.1℃和206～207℃。

黑索金的比热是0.30卡/克℃，燃烧热是2285千卡/公斤，生成热是－96千卡/公斤，即$-\Delta H_f=-21.3$千卡/克分子。因此，黑索金是一个吸热化合物，这是使它具有很高的爆炸强度的因素之一。

不同温度下黑索金的蒸汽压是[8]：

110.0℃时为 4.08×10^{-5} 厘米汞柱

121.0℃时为 1.04×10^{-4} 厘米汞柱

131.4℃时为 2.57×10^{-4} 厘米汞柱

138.5℃时为 4.00×10^{-4} 厘米汞柱

上述数值相应于下述实验公式：

$$\log p=10.87-5850\frac{1}{T}$$

式中 p 为蒸汽压（厘米汞柱），T 为绝对温度（°K）。

黑索金结晶的比重是1.820，压药时能达到的密度列于表15。假若往黑索金中加入一种减少摩擦的钝感剂(例如蜡)，则在压力2000公斤/厘米^{2}下，黑索金的压药密度可达1.73。

表15

压力(公斤/厘米^2)	密　度
750	1.46
1000	1.50
1250	1.54
1500	1.56
1750	1.58
2000	1.60

黑索金几乎不溶于水。资料〔9〕报导了它在水中的溶解度：0℃时为0.01%，100℃时为0.15%。黑索金溶于浓硝酸。在浓度高于70%的硫酸溶液中，黑索金发生分解。

在大多数有机溶剂中，黑索金也难于溶解。黑索金能从其中重结晶的最好溶剂是丙酮。表16列有黑索金的溶解度数据（每100克溶液中溶解的克数●）。

表16 黑索金在有机溶剂中的溶解度[10]

温度(℃)	甲　醇	乙　醇	异戊醇	乙　醚	丙　酮	苯	甲　苯	四氯化碳
0	0.140	0.040	0.020	—	4.18	—	0.016	—
10	0.180	0.070	0.023	0.050	5.38	0.020	0.018	—
20	0.235	0.105	0.026	0.055	6.81	0.045	0.020	—
30	0.325	0.155	0.040	0.075	8.38	0.055	0.025	—
34	—	—	—	0.090	—	—	—	—
40	0.480	0.235	0.060	—	10.34	0.085	0.050	—
50	0.735	0.370	0.110	—	12.80	0.115	0.085	0.005
58	—	—	—	—	15.27	—	—	—
60	1.060	0.575	0.210	—	—	0.195	0.125	0.007
64.5	1.250	—	—	—	—	—	—	—
70	—	0.880	0.320	—	—	0.300	0.210	0.015
78.1	—	1.180	—	—	—	—	—	—
79.5	—	—	—	—	—	0.400	—	—
80	—	—	0.500	—	—	—	0.295	—
90	—	—	0.850	—	—	—	0.465	—
100	—	—	1.325	—	—	—	0.640	—
110	—	—	1.900	—	—	—	0.980	—
120	—	—	2.990	—	—	—	—	—
131.6	—	—	3.870	—	—	—	—	—

● 即重量百分浓度。——译者注

其他研究者所报导的黑索金在其他溶剂中的溶解度（每100克溶液中能溶解的克数）列于表17。黑索金不溶于二硫化碳，溶于热苯胺和苯酚。

表17　黑索金在其他有机溶剂中的溶解度

温度(℃)	氯仿	醋酸甲酯	醋酸乙酯	环己酮	硝基苯	吡啶	异丙叉丙酮
20	0.008	2.95	0.517	—	—	1.60	—
25	—	—	—	12.7	1.5	—	3
50	—	6.0	—	—	—	—	—
97	—	—	—	27	12.4	—	12

有人发现[11]，黑索金能溶于熔融的多硝基芳香族碳氢化合物、带取代基的脲衍生物和樟脑，并生成低共熔物，其组成列于表18。黑索金几乎不溶于熔融的二苯胺。

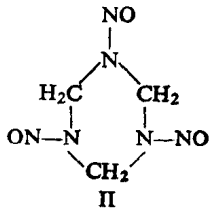
表18　含黑索金的低共熔混合物

低共熔物中的第二组分	低共熔物中黑索金含量(%)	低共熔物凝固点
对-硝基甲苯	约0.5	50.4
对-硝基苯甲醚	约0.5	50.9
α-硝基萘	约1.5	55.4
间-二硝基苯	8	85.5
α-梯恩梯	2.5	78.6
1，3，5-三硝基苯	约 3	113.8
苦味酸	12	112.9
特屈儿	10	118.1
对称-二甲基二苯基脲	17	112.4
对称-二乙基二苯基脲	3	70.4
樟脑	22	137.5

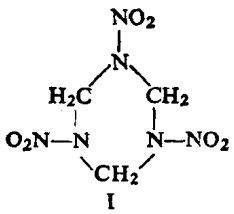
4-1-2 化学性质

最初提出的黑索金的结构式是假定的[4]，但现在它已被认为是正确的了，因为它已被多种后面将要讨论到的合成黑索金的方法所证实。

业已确定，环三亚甲基三亚硝胺（Ⅱ），一种乌洛托品亚硝化的产物，能够用硝酸(浓度约40%）氧化为黑索金（Ⅰ）。这证明了黑索金的结构。



Ⅱ



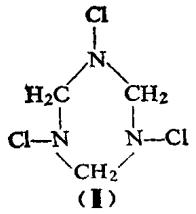
Ⅰ

某些研究者曾提供了一个制造不含奥克托金的纯黑索金的方法。该反应系逐步进行的[12]，这将在第107页较充分的讨论。

曾经试图由含有对称三氮杂苯环的物质，例如由N，N′，N″-三氯-环三亚甲基三胺

（Ⅱ）（它系以次氯酸作用于乌洛托品制得[13]）制造黑索金，但未能成功。

还曾经试图由化合物（Ⅲ）与亚硝酸银反应制造黑索金，也没有成功，因为反应时化合物（Ⅱ）的分子全部分解。



（Ⅲ）

根据资料[14]，黑索金在25℃时能被浓硫酸分解，生成氮和甲醛。

据认为分解反应系如下进行：

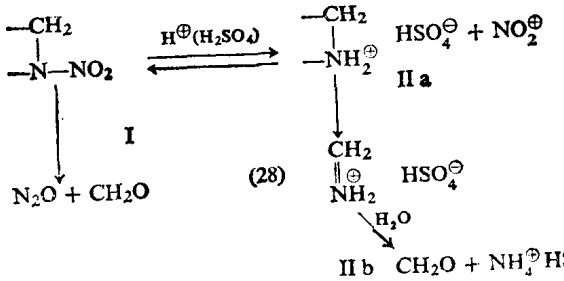
$$C_3H_6O_6N_6 + m\,H_2SO_4 \rightarrow 3\,CH_2O + 2\,SO_2\begin{matrix}OH\\ONO\end{matrix} + 2\,N_2 + (m-2)\,H_2SO_4$$

此反应说明了黑索金在氮量计中的分析结果过低的原因。

某研究者怀疑上述分解反应式的正确性，并且认为黑索金在20～40℃间被浓硫酸分解的反应可用下述实验反应式表示[15]：

$$C_3H_3O_6N_6 + 2n\,H^{\oplus} \rightarrow 3\,CH_2O + (3-n)\,N_2O + n\,NO_2^{\ominus} + n\,NH_4^{\oplus}$$

该研究者还提出过下述的黑索金分解反应机理[15]：



(26)

(27)

根据反应（26），浓硫酸能使黑索金释出硝酰阳离子（如同使硝基胍释出硝酰阳离子一样，见第31页所述），生成环三亚甲基三胺硫酸盐（II_a）●，（II_a）随后又转化成希弗碱的硫酸盐，后者再按反应（27）水解为甲醛和硫酸铵。而未与硫酸反应的黑索金，则按反应（28）分解。反应（28）与（26）及（27）是同时进行的。反应（28）的结果是生成氧化亚氮和甲醛。

该研究者还得出如下结论：因为在甲醛参与下，黑索金分解生成的氧化亚氮能生成甲醛肟 $CH_2=NOH$，而未逸出于氮量计中，因而分析结果偏低[15]。

应当注意，硫酸中含水能加速黑索金的分解。当酸中含水1～15%时，特别容易产生这种加速作用。在严格无水的酸中，黑索金的分解要温和得多。含有三氧化硫的硝酸不引起黑索金的分解。

● 此处原文为（Ⅰ），但根据反应式，应为（Ⅰa）。——译者注

根据资料〔16〕，黑索金在60℃时与4%的氢氧化钠溶液作用5小时后，全部分解。研究了黑索金被浓氢氧化钠溶液分解的情况后得出，黑索金在60℃时与浓氢氧化钠溶液作用，在2～4小时内全部分解。在分解产物中，发现有硝酸盐、亚硝酸盐、有机酸、氨、氮、甲醛和乌洛托品。

资料〔17〕曾报导了一个关于黑索金分解动力学的初步实验的情况，该实验是用均相的黑索金丙酮溶液进行的。

黑索金在碱性介质——甲氧基钠或甲氧基锂的甲醇溶液中，于19.0～44.93℃间的分解动力学，曾被人较详细的研究过〔18〕。该研究采用以氯胺T测定溶液中的硝酰阴离子 $NO_2^{\ominus}$ 的浓度，在各种指示剂存在下用酸滴定溶液的碱含量和用极谱法测定溶液中未变化的黑索金的浓度等方法，研究了黑索金的分解反应过程。根据这些分析结果，得出了四个反应式。在甲氧基阴离子（OCH_3）作用下，黑索金的分解即按这些反应式进行（反应式中的A，B和C表示假定的中间产物）。

$$C_3H_6N_6O_6 + (OCH_3)^{\ominus} \xrightarrow{K_1} A + CH_3OH + NO_2^{\ominus} \tag{29}$$

$$A + (OCH_3)^{\ominus} \longrightarrow B^{\ominus} + CH_3OH \tag{30}$$

$$B^{\ominus} + (OCH_3)^{\ominus} \longrightarrow C^{2\ominus} + CH_3OH \tag{31}$$

$$C^{2\ominus} \xrightarrow{K_2} D^{\ominus} + NO_2^{\ominus} \tag{32}$$

反应（30）和（31）进行得很快；K_1 和 K_2 是反应（29）和（32）的反应速度常数；C^2 是强碱；B 和D 是较弱的碱。

根据该研究推导出的反应速度方程式是：

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-3x_1)(b-x_1) + K_2(x_1-x_2) \tag{33}$$

式中，a 代表（OCH_3）离子的起始浓度，b 代表黑索金的起始浓度。

经过时间 t 后：x 是 $NO_2^{\ominus}$ 离子总克分子浓度；x_1 是由反应（29）生成的 $NO_2^{\ominus}$ 离子的克分子浓度；x_2 是由反应（32）生成的 $NO_2^{\ominus}$ 离子的克分子浓度。

该研究还推导出下述方程式：

$$-\frac{dR}{dt} = K_1R(a-3b+3R) \tag{34}$$

$$-\frac{dZ}{dt} = K_1Z(3b-a+Z) \tag{35}$$

$$-\frac{dY}{dt} = K_1 1/2(3Y-a)(Y+2b-a) \tag{36}$$

经过时间 t 后：式中 R 是黑索金的克分子浓度；Z 是（OCN_3）离子的克分子浓度（在酚酞存在下，用酸滴定测得）；$Y = Z + C$，即总碱度（在溴酚蓝存在下，用酸滴定测得）；C 是 C^2 离子的克分子浓度。

该研究当时虽未测定反应中间产物的性质。但研究者认为反应中间产物A是由黑索金消去亚硝酸生成的，具有下面所给出的结构●。该研究者还用类似的方法，推知了离子B 和C 的假定结构。

● 原文如此，未具体说明何种结构。——译者注

黑索金对热的安定性比太安高。在高于特屈儿的熔点（例如140℃）时，它显示了比特屈儿较高的热安定性。

根据资料[19]的数据，黑索金的爆发点是215℃（此研究者报导太安的爆发点是185℃）。有人测得的几种炸药的爆发点数值如下[20]：

特屈儿	203℃
太安	209℃
黑索金	229℃

在150℃开始加热，升温速度为10℃/分时，黑索金在260℃下经5秒钟延滞期后爆炸。

很多研究者[8,21]指出，黑索金比太安及特屈儿安定。

研究确定[23]，在熔点以上（213℃和299℃间），黑索金的热分解是一级反应。213℃时，在410秒钟内分解一半；299℃时，在0.25秒钟内分解一半。黑索金的气态分解产物主要含有氮、氧化亚氮、一氧化氮、一氧化碳和二氧化碳。在上述温度下，黑索金热分解的活化能是47.5千卡/克分子，$\log B = 18.5$。液相中的反应速度约比固相大10倍（在熔点以下时）[23]。

有人研究了单一的黑索金及黑索金与梯恩梯的混合物的热稳定性，并且确定[24]：

① 黑索金试样在120℃下加热62小时或在110℃下加热36.5小时，再随后在120℃下加热60小时，分解产物中不含酸。

② 在134.5℃的塔里昂（Taliani）实验中，黑索金的分解类似于特屈儿，即加热24小时后，由气态分解产物产生的压力是11.5毫米汞柱，而梯恩梯是16毫米汞柱。

③ 80%黑索金与20%梯恩梯的混合物的分解速度比黑索金略快，此混合物经加热24小时后●，气态分解产物产生的压力是39毫米汞柱，这可能是由于黑索金部分熔化所致。尽管如此，还应当认为此混合物比特屈儿安定。

根据资料[25]，已进行过80℃时的阿贝尔（Abel）热实验的黑索金，不能重复经受这个实验，而很快使淀粉-碘试纸变黑。这些研究者认为这是由于黑索金结晶中存在微量硝酸所引起的。当加热时，酸从结晶中逸出，使试验不能重复经受阿贝尔试验。硝酸含量超过0.035%（这是法国的黑索金规格所允许的最大含量）的黑索金，在第一次阿贝尔实验中也可能合格。研究者们提出，黑索金中微量的硝酸，可于140℃下在压热器中煮洗除去。

有人发现，光对黑索金的作用是很小的。据报导[26]，在紫外光照射下，黑索金由白色变成淡黄色，但没发生其他变化。特别是，黑索金与硝酸酯不同，在被照射时既没有一氧化氮也没有二氧化氮从黑索金中放出。

4-1-3 爆炸性质

根据资料[19]，黑索金爆炸时，分解放出一氧化碳、二氧化碳、水、氮和少量的氢。爆炸产物（冷却后的）的组成如下：

CO	25.22%
CO_2	19.82%

● 加热温度仍为134.5℃。——译者注

H_2O	16.32%
H_2	0.90%
N_2	37.83%

已从理论上计算和由实验测得了下述黑索金的爆炸性能常数：

爆热	1390 千卡/公斤
气体体积	910 升/公斤
爆温	3380℃
比压(f)	12600 米

有些研究者给出的黑索金的爆热值较上述略低，其值是：

1370 千卡/公斤	(文献〔27〕)
1359.5 千卡/公斤	(文献〔28〕)

一些研究者对黑索金的爆炸性质进行了最广泛的研究[29]。他们测定了不同密度的黑索金的爆热和气体体积，当密度由 0.50 增至 1.78 克/厘米^{3}时，爆热相应从 1290 增至 1510 千卡/公斤，气体体积从 730 降至 630 升/公斤。密度与爆热呈线性关系变化，如图 11 所示。密度改变时，气体产物的组成也改变：密度增加时，伴随着气体产物中二氧化碳含量增加。

下面列出了密度为 1.10 的黑索金的分解反应式：

$$C_3H_6O_6N_6 \longrightarrow 0.93CO_2+2.01CO+2.13H_2O$$
$$+0.06CH_4+3N_2+0.75H_2$$

各研究者所报导的黑索金的爆速值列于表 19。其值比太安的爆速略高。

根据不同研究者的数据，黑索金的铅铸扩张值在 450～520 厘米^{3}间变化。如以苦味酸的数值为 100，则黑索金的相对值约为 170。

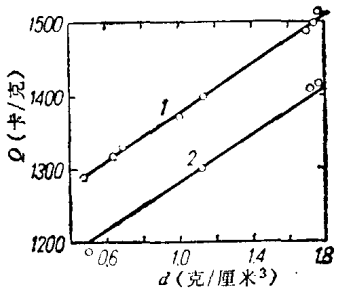


图11 黑索金爆热与装药密度的关系[11]

曲线 1 —液态水；曲线 2 —气态水。

表19 黑索金的爆速(米/秒)

装药密度 \ 数据来源	资料〔31〕	资料〔32〕	资料〔33〕	资料〔34〕
0.80	—	—	5000	—
0.92	—	—	5500	—
1.0	—	—	—	6080
1.05	—	—	6000	—
1.35	—	7400	—	—
1.40	—	7550	—	—
1.45	—	7705	—	—
1.70	8380	—	—	—

黑索金的冲击感度较太安低。

下述数据[30]可用以表示黑索金和特屈儿的冲击感度的特征。

引起爆炸所需的功●：

	10%爆炸	50%爆炸
太安	0.11公斤/厘米^2	0.20公斤/厘米^2
黑索金	0.14公斤/厘米^2	0.22公斤/厘米^2
特屈儿	0.56公斤/厘米^2	0.92公斤/厘米^2

根据其他研究者[35]的数据，黑索金与特屈儿的冲击感度的差别是不大的：在落锤实验中，采用二公斤重的落锤时，引起黑索金爆炸的落高为30～32厘米，而特屈儿为40厘米。

据资料[36]报导，密度为0.9的粉末状黑索金，能在直径为5～6毫米的管内燃烧，但在20℃点燃时，黑索金通常会熄灭。

在压力为800毫米汞柱下，黑索金的质量燃烧速度u_m与温度T的关系可用下式表示：

$$u_m = -0.0107 + 0.000182T_0$$

或

$$\frac{1}{u_m} = 43.92 - 0.0709T_0$$

这种关系绘于图12中。

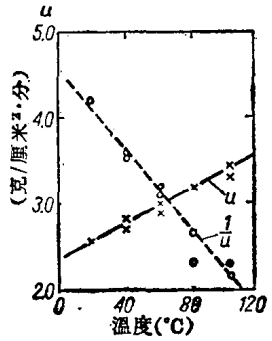


图12　黑索金的燃烧速度与起始温度的关系[36]

黑索金比太安显著难于爆轰，但比特屈儿较易爆轰。

4-1-4　毒　　性

在从事生产和处理黑索金的工人中，未发现有人受到黑索金明显的毒害。由于黑索金的溶解性很差，因而不能进入人体的血液，所以看来它的毒性是相当有限的●。

但是，对于所有从事具有黑索金粉尘的操作（例如干燥和筛选操作以及称量干燥的黑索金等）的工人，中毒的危险总是存在的。业已发现，呼吸黑索金粉尘能引起声带痉挛。此症状在呼吸黑索金粉尘几天后发生，系间歇性发作，每次持续5～10分钟，且当患者从含有黑索金粉尘的空气中离开时，此症状不会立即消失。

● 功的单位不应为公斤/厘米^2。一般表示使炸药爆炸所需的冲击功的单位为公斤·米/厘米^2。且就其数值看，与其他文献所报导的使炸药爆炸所需冲击功的数值相差甚大。例如，发生50%爆炸所需的冲击功，梯恩梯为11.4公斤·米/厘米^2，三硝基苯为12.1公斤·米/厘米^2，苦味酸为8.2公斤·米/厘米^2。——译者注

● 这种看法是不全面的。——译者注

鉴于黑索金的毒性，曾有人提出将它做为一种“选择性毒物”。例如，将黑索金做为杀鼠药已获得专利权[87]。根据该专利的说明，黑索金对老鼠的致死量是 20 毫克。对于已适应和习惯了的人和家畜，黑索金的毒性要小得多。

§4-2 黑索金的制造

4-2-1 硝酸对乌洛托品的作用

1. 一般知识

最早和最简单的制造黑索金的方法是在 25～30℃下，将乌洛托品加入过量的比重为 1.50～1.52 且不含氮氧化物的浓硝酸中，然后将全部反应物倾入冷水中，即可沉析出黑索金。

一种意见认为，硝酸与乌洛托品的反应可用下式表示[6]：

$$(CH_2)_6N_4+4HNO_3\longrightarrow(CH_2\cdot N\cdot NO_2)_3+3CH_2O+NH_4NO_3 \qquad (37)$$

另一种意见认为可以下式表示反应[38]：

$$(CH_2)_6N_4+6HNO_3\longrightarrow(CH_2\cdot N\cdot NO_2)_3+6H_2O+3CO_2+N_2 \qquad (38)$$

但看来反应是同时按上二式进行的，因为硝酸铵和甲醛是按反应（37）生成的，而二氧化碳、氮和水是按反应（38）生成的。由上反应可见，乌洛托品中一些亚甲基和氮原子没利用来制造黑索金。乌洛托品的硝化需要为理论量 4 ～ 8 倍的硝酸。

除了主反应（37）和（38）外，还发生副反应（39）和（40）。

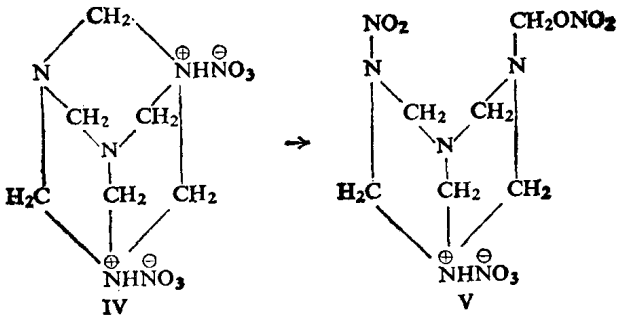
反应（39）是乌洛托品的水解，结果生成甲醛和氨；反应（40）是甲醛被硝酸氧化。

$$(CH_2)_6N_4+6H_2O\longrightarrow4NH_3+6CH_2O \qquad (39)$$

$$2CH_2O+2HNO_3\longrightarrow2HCOOH+H_2O+NO+NO \qquad (40)$$

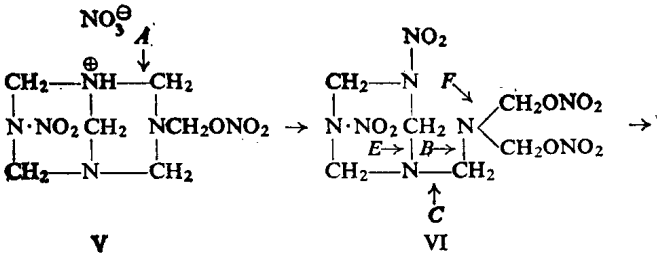
除了副反应（39）和（40）外，还可能发生形成黑索金以外的爆炸物质的副反应。

这可以用下述观点解释：用硝酸硝化乌洛托品是一个逐步降解的硝解反应，即胺的硝化包括氮原子和碳原子间键的逐步破裂[39]。据研究[41,42]，硝酸对二硝酸乌洛托品（Ⅳ）作用的结果，由于硝解而生成化合物（Ⅴ）。

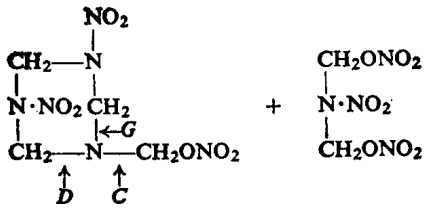


Ⅳ　　Ⅴ

化合物（Ⅴ）上的醇基被硝酸酯化。化合物（Ⅴ）进一步硝解，可引起N—C键的破裂。实验结果指出[43]，最可能发生的是在键 A 处发生破裂，此时生成假定化合物（Ⅵ）。而（Ⅵ）又可在键 B 处进行硝解，生成另一个假定化合物（Ⅶ）[39,40,43,44]和另一个已知的化合物（Ⅷ）[39,40,44]，即：



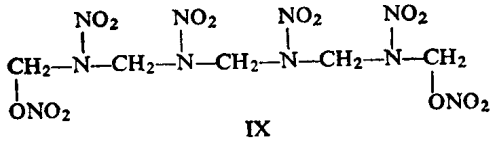
V VI



VII VIII

化合物（Ⅶ）在键C处硝解，最后可得到黑索金。但如在键D处硝解，则可生成链状化合物。

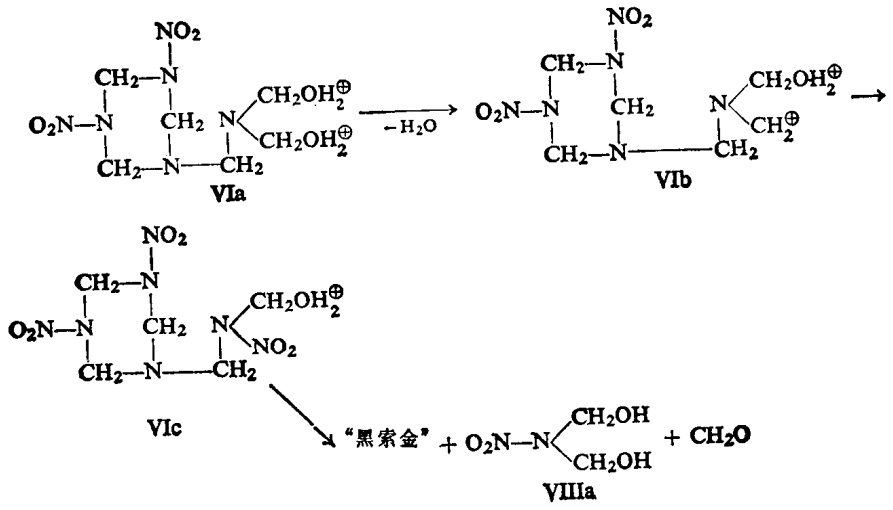
如化合物（Ⅵ）在键E和键F处硝解，可由（Ⅵ）生成另一个开链的亚甲基硝胺，然后再生成已被分离出来并已鉴定的化合物Ⅸ（1，9-二硝氧基-2，4，6，8-四硝基-2，4，6，8-四氮杂壬烷）：



Ⅸ

低的硝化温度有利于化合物Ⅸ的生成。化合物Ⅸ是不安定的，且冲击感度高，因此它存在于黑索金中是很不希望的。

根据资料〔45〕，在硝酸合氢离子（$H_2NO^{\oplus}_3$）的作用下，乌洛托品首先发生与导致生成化合物（Ⅵ）相同的水解。水解时，可能生成离子（Ⅵa）或进一步脱水变为离子（Ⅵb），并再进一步变成离子（Ⅵc）。后者经过硝解则可生成黑索金，甲硝胺（Ⅷa）●和甲醛：

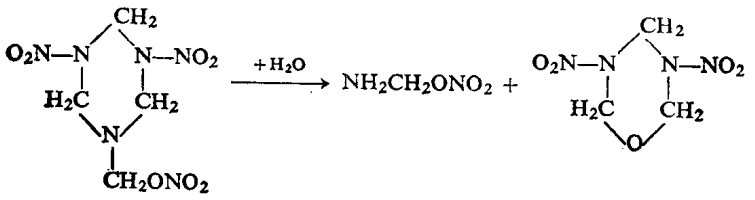


VIa VIb VIc

“黑索金” + VIIIa + CH_2O

● 化合物(VIIIa)是二羟甲基硝胺。——译者注

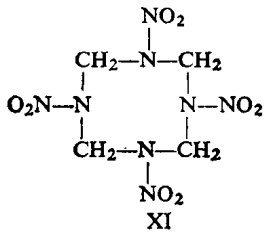
反应产物中，还存在环状醚，其结构式如（X）。此环状醚可能是由化合物(Ⅶ)在键*D*及键*G*处硝解和二个醇基脱水而生成，或者直接由化合物（Ⅶ）经过特殊的硝解而生成。



VII

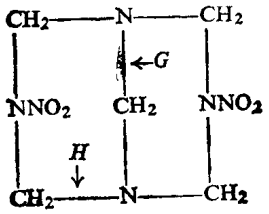
化合物（X）(3，5-二硝基-1-氧-3，5-二氮杂环己烷）溶于热水中，冷却水溶液可结晶出来。它的熔点是97℃。

化合物（V）的硝解也可导致生成含有八元环的化合物(Ⅺ)，即所谓奥克托金(HMX)(见第102页)，它经常与黑索金同时存在。黑索金中含有奥克托金时，爆炸威力略有降低。



XI

有人提供了在硝解的中间产物中存在化合物（V）的证明[44]。他们发现，用氨中和废酸，可分离出为黑索金量5～12%的化合物(XII)(1,5-桥亚甲基-3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷或3,5-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环〔3,3,1〕壬烷（DPT))。

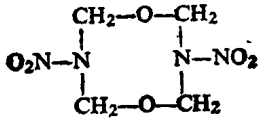


DPT XII

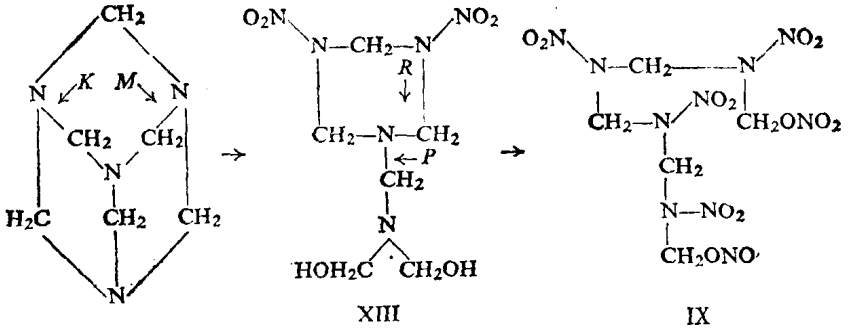
熔点213℃

而此化合物可进一步硝解，导致生成如上述的化合物（Ⅺ），但如在键*G*和*H*处硝解，则可生成开链化合物（IX），(IX）的冲击感度高，因此是很不希望存在于黑索金中的。

在硝酸（99%）和硝酸铵的作用下，DPT还能生成3,7-二硝基-3,7-二氮-1,5-二氧杂环辛烷（熔点263～264℃)[44]：



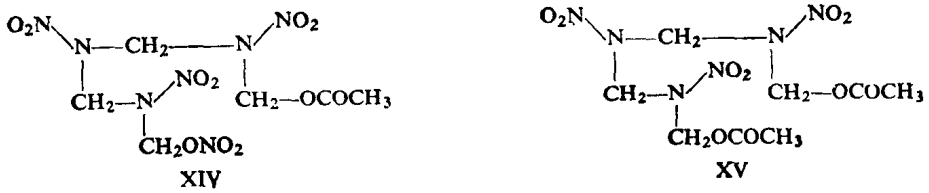
有人指出[46]，除了化合物（VII）外，乌洛托品硝解时，通过键*K*和键*M*处的硝解，还能生成瞬时中间化合物1-二（羟甲基)-氨基代甲基-3,5-二硝基-1,3,5-三氮杂环己烷(XIII)，〔(VI）是（XIII）的二硝酸酯〕：



XIII　　IX

瞬时中间化合物（XIII）的存在，可通过化合物（IX）的生成来证明，（IX）可从化合物（XIII）在键*P*和键*R*处的硝解产物中分离出来[46]。

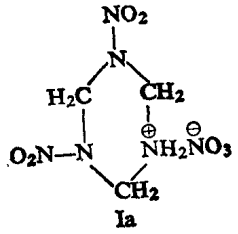
为了通过乙酰化保护化合物（VII）或（VIII）的羟基，可将硝解后的溶液冷却至－55℃，然后在低于－25℃下往其中加入醋酸酐。产物除了黑索金外，还分离出1-乙酰氧基-7-硝氧基-2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂庚烷（XIV）。如将硝解溶液加入醋酸酐中，则得到一个二乙酰基衍生物：1,7-二乙酰氧基-2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂庚烷(XV)[46]：



XIV　　XV

在很低的温度下硝化乌洛托品，还能导致生成一系列其他化合物。其中的一些在室温下与硝酸作用时能转化成黑索金。

如二硝酸乌洛托品（IV）在很低的温度（例如－40℃）下硝解，则如资料[41]所报导的，此时不生成黑索金，而生成二硝基衍生物的硝酸盐● （Ia）（3,5-二硝基-3,5-二氮哌啶硝酸盐）：



Ia

这已为某些研究者所证实[42]，这些研究者采用下法精制化合物(Ia)：将(Ia)在－20℃下溶于无水的75%的硝酸中，然后在－20～－15℃间往其中加入冰水。精制产品的熔点为98～99℃。

化合物（Ia）的生成可这样解释：化合物（VI）或（VII）(第80页）在低温下于键C处硝解时，生成胺的硝酸盐和醇（或它的酯），因而生成化合物(Ia)。

化合物（Ia）是不稳定的，在热水中能分解放出甲醛、氧化亚氮和硝酸铵：

$$Ia + H_2O \longrightarrow 3CH_2O + 2N_2O + NH_4NO_3$$

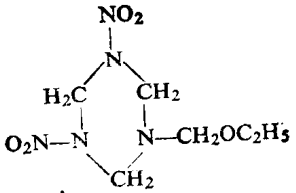
● 此处原文误为二硝酸盐。——译者注

在室温下，以浓硝酸或醋酸酐作用于化合物(Ia)，能制得黑索金（Ⅰ）。在醋酸钠存在下，以醋酸酐作用于化合物(Ia)，可得到二硝基化合物的N-乙酰基衍生物（XXIX）（第101页）。

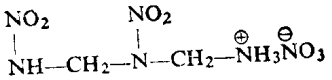
有人发现，在稀碱作用下，在丙酮或乙醇介质中，由化合物（Ia）可得到另一个化合物，根据某些人的研究[47]，此化合物是一个双环化合物(Ic)。

曾有人认为化合物（Ia）是硝解乌洛托品制造黑索金的中间产物，但另一些人指出，这个观点是不正确的[46]。后者证明化合物(Ia)并不存在于通常进行硝解的环境中。因此，他们认为化合物（Ia）是硝解反应液被冲稀时产生的，即分别由化合物（VII）在键C处硝解和化合物（XIII）在键P处硝解生成。

将二硝酸乌洛托品在温度约 −30℃下硝化，然后用乙醇处理产物，可分离出化合物(VI)在键*B*处的硝解产物（Ib)((Ib)具有醚的结构，熔点115℃）和具有链状结构的化合物(IXa)[48]。

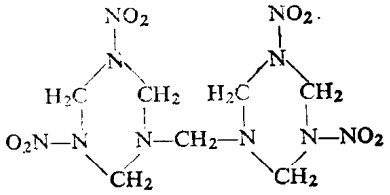


Ib

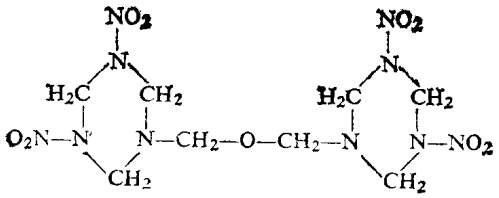


IXa

此外，在低温硝化产物中，还存在熔点为136℃的双环化合物(Ic)，而化合物(Ib)在−30℃下用无水硝酸硝化，导致形成一种醚(Id)



Ic



Id

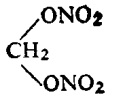
化合物（Ib)，(Ic）和（Id）在室温下硝化可得黑索金（Ⅰ)。化合物（IXa）与醋酸酐及多聚甲醛反应也能生成黑索金。

根据资料[49]，乌洛托品硝解时，可生成三羟甲基胺三硝酸酯(XVI)：

$$(CH_2)_6N_4 + 6HNO_3 \rightarrow \underset{\text{I}}{(CH_2\cdot N\cdot NO_2)_3} + \underset{\text{XVI}}{N(CH_2O\cdot NO_2)_3} + 3H_2O \qquad (41)$$

这可能是由于化合物（VI）在键C处硝解的结果。这个酯和化合物（VIII）及（IX）一样，是不稳定的，易于分解。最后，在无水硝酸存在下，从乌洛托品中释出的甲醛能生

成不稳定的甲二醇二硝酸酯(XVII)：



XVII

由于存在不稳定的化合物（VIII)、(IX)、(XII）和（XIV)，在乌洛托品硝化后并用水沉淀出黑索金后的废酸中，能发生主要是放热的各种反应。这些反应可能导致爆炸。因此，在第一次世界大战后不久即着手的最初制造黑索金的尝试表明，生产黑索金中的最大困难是废酸所造成的危险，这是不足奇怪的。废酸中所有这些不稳定化合物的存在，使得废酸的贮存极为危险。这些副产物中的某些也可污染黑索金，降低黑索金的安定性。

人们开始着手寻找除去这些副产物的途径，并研究出来一种方法：即在严格控制的条件下，使这些副产物分解。例如，在硝化后，将反应液倾注于热水中，使其中的副产物分解。水量和温度应这样控制：即保持硝酸的浓度为 50～55%，温度为 70～90℃。此时高纯度的黑索金即沉淀出来，而所有不稳定产物分解产生的二氧化氮则放出。此即所谓“脱气处理”（“degassing process”）●。

由于存在副反应，乌洛托品硝化得率不超过 75～80%（按反应式（37）或（38）计），100 公斤乌洛托品可制得 110～119 公斤黑索金。

一些研究者研究了在 0℃ 及采用各种浓度的硝酸时，乌洛托品的硝化速度，并得出了一些结果，其中的一部分示于表 20 及图 13 中[50]。

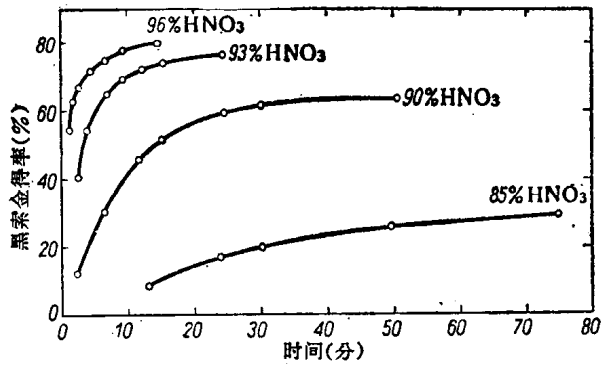


图13　在0℃及采用各种浓度的硝酸时，乌洛托品的硝化速度[50]

表　20

时间(分)	硝酸浓度				
	99%	96%	93%	90%	85%
	黑索金得率(按反应(37)或(38)计得的理论得率的%)				
1.5	—	55.7	—	—	—
2.5	66.9	68.7	40.9	13.3	—
6.5	70.2	75.3	65.8	30.5	—
12	74.6	74.7	73.4	45.4	—
24	80.9	79.2	77.2	59.9	14.9
50	80.5	—	—	63.9	26.2
100	—	—	—	—	33.0
120	—	—	—	—	32.6

● 即黑索金生产中通常所称的“氧化”。——译者注

有人研究了在0℃及采用各种浓度的硝酸时，乌洛托品硝化为黑索金的动力学，并得出了如下的一般结论[42]：

① 采用88～97%的硝酸，都可以达到最高的得率(按所用甲醛计的理论得率的40%，即按所用乌洛托品计的理论得率的80%)(图14)。最高得率时的硝酸与乌洛托品的最小克分子比，从硝酸浓度为97%时的26:1增至硝酸浓度为88%时的110:1。

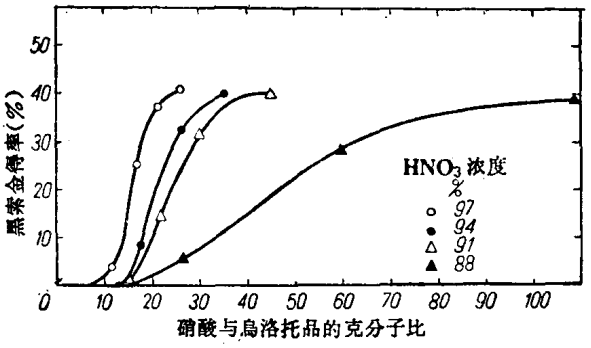


图14 硝酸与乌洛托品的比例对黑索金最后得率的影响[42]

② 硝酸与乌洛托品的克分子比增加时，硝解速度很快增加，且在克分子比增至上述达到最高得率所需的克分子比前，一直符合此规律(图15)。

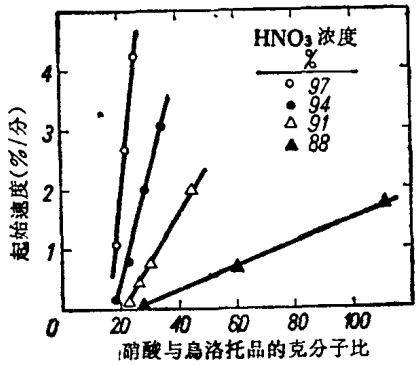


图15 硝酸与乌洛托品的比例对0℃时生成黑索金的起始速度的影响[42]

对于0℃时采用85～96%的硝酸的硝化，研究者们推导出下述实验公式：

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

根据英国的数据，一公斤乌洛托品硝化为黑索金的硝化热是277千卡/公斤；根据德国的数据[38]，约为500千卡/公斤。

资料[51]报导了用不同方法制造黑索金的下述的硝化热：

乌洛托品＋硝酸（97.5%） $-\Delta H = 88.0$千卡/克分子

硝酸乌洛托品＋硝酸（97.5%） $-\Delta H = 69.2$千卡/克分子

二硝酸乌洛托品＋硝酸(97.5%) $-\Delta H = 41.7$千卡/克分子

由乌洛托品和硝酸生成二硝酸乌洛托品的热效应是$-\Delta H=33.5$千卡/克分子，硝酸乌洛托品转化成二硝酸乌洛托品的热效应是$-\Delta H=15.7$千卡/克分子。

根据上述数据，研究者们推断二硝酸乌洛托品系在乌洛托品硝化为黑索金的同一阶段形成的。

图16[50]是表示乌洛托品生成黑索金的硝化热与硝酸浓度（在80～99%范围内）关系的图表。该图表示了乌洛托品在20℃及－35.5℃硝化和二硝酸乌洛托品在－35.5℃硝化时的积分反应热（以千卡/克分子计）。

用不同浓度的硝酸在20℃和－35.5℃硝化乌洛托品时温度的变化示于图17中。当硝化在－35.5℃下进行时，曲线形状的改变特别明显。当用85%的硝酸在－35.5℃下硝化时，放出的热量仅与生成的二硝酸乌洛托品相适应。

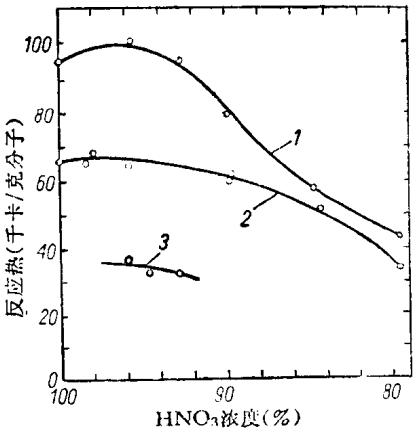


图16　黑索金的硝化热与硝酸浓度的关系[50]

1—在20℃时硝化乌洛托品；
2—在－35.5℃时硝化乌洛托品；
3—在－35.5℃时硝化二硝酸乌洛托品。

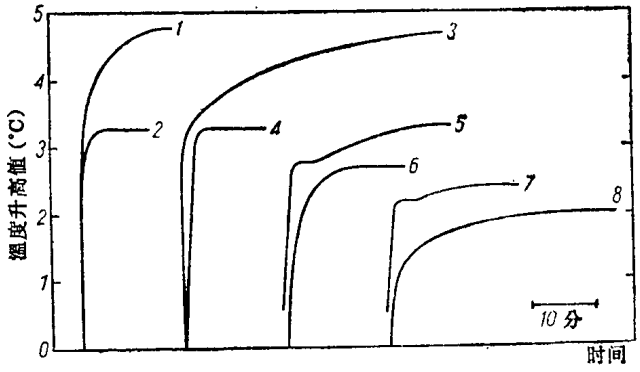


图17　用硝酸硝化乌洛托品时温度的变化[50]

1—无水酸，硝化温度20℃；2—无水酸，硝化温度－35.5℃；3—96%酸，硝化温度20℃；4—96%酸，硝化温度－35.5℃；5—90%酸，硝化温度20℃；6—90%酸，硝化温度－35.5℃；7—85%酸，硝化温度20℃；8—85%酸，硝化温度－35.5℃。

在－35.5℃下用85%的硝酸硝化时，看来好象反应于生成二硝酸乌洛托品这一阶段停止。

有些人研究了醋酸对乌洛托品硝解成黑索金的影响[52]。

实验在1℃和30℃下进行，采用不同的醋酸与乌洛托品的克分子比，同时令硝酸与乌洛托品的克分子比在26:1和81:1间变化。实验证明，醋酸能降低反应速度和黑索金的得率(图18)。但即使采用最稀的乌洛托品的醋酸溶液(醋酸与乌洛托品的克分子比为10.5:1)，当硝酸与乌洛托品的克分子数比达48:1时，黑索金的最后得率仍能达最大值（80%）。如反应液中不存在醋酸，硝酸与乌洛托品的克分子比为26:1时即能达此得率。看来似乎有一部分硝酸用于与醋酸反应而未用于硝解。

有多种利用硝化乌洛托品后的废酸的方法，下述各法都是有可能采用的：

① 将废酸中的硝酸蒸出，而将蒸出硝酸后残留的硝酸铵用做其他用途；

② 用氨中和废酸以生产硝酸铵；

③ 用废酸生产二硝酸乌洛托品，然后将所得到的二硝酸盐硝化为黑索金。此法经研

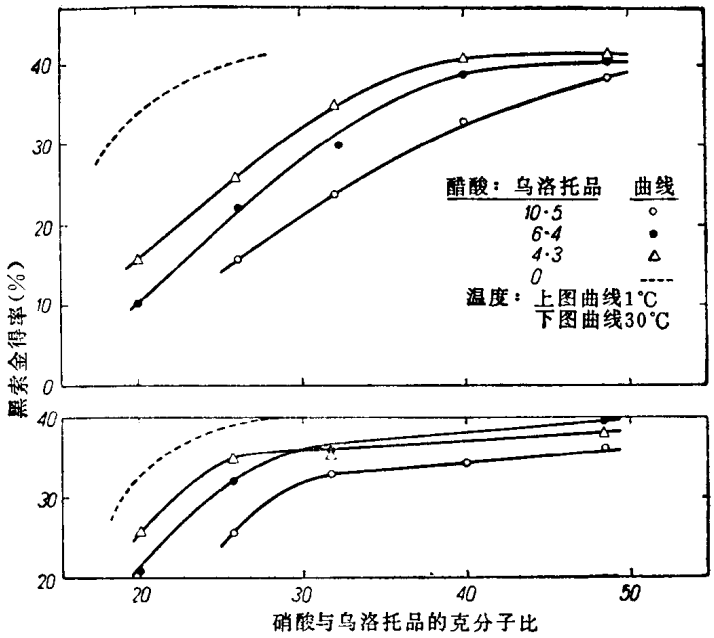


图18 在醋酸中，硝酸与乌洛托品的克分子比对黑索金最后得率的影响[52]

究后发现[53]，将此二硝酸盐硝化为黑索金有些困难，一部分二硝酸盐并不转化为黑索金。因为二硝酸盐是不够稳定的，所以它存在于黑索金中是不希望的。但可采用综合法●，将二硝酸乌洛托品用于合成黑索金，即用二硝酸乌洛托品、硝酸铵和醋酸酐合成黑索金。这将在后面的章节中讨论。

意大利某工厂，采用一个与上述完全不同的方法处理和利用含有 45% 的硝酸的废酸：将废酸冷却以沉淀出黑索金后，再将其蒸馏以回收它所含的甲醛[54]。但即使在低温（推荐采用的温度是 40℃）和真空下蒸馏未经“脱气处理”的废酸，也是很危险的。记住这一点是很重要的。

2. 英国法

（1）硝化 用于某工厂的生产黑索金的方法，系连续供给硝化机硝酸和乌洛托品，硝化产物和废酸也连续流出[55]。

硝化机为不锈钢制，长 90 厘米，宽 32 厘米，高 80 厘米，用隔板分成三个室。每室有一高速旋转的搅拌器，第一室装有三圈不锈钢的同心冷却蛇管，管子直径为 16 毫米，蛇管总冷却面积为 1.85 米^2。其他二室有一圈冷却蛇管。硝化机内逸出的气体通过由机盖导出的管子送至吸收塔。由第一室导出的管子装有视镜以观察气体的颜色。如气体呈棕色，硝化机内容物应立即卸至硝化机下面的安全水槽中。贮存于硝化机上层楼的乌洛托品，用螺旋输送器通过一直径 5 厘米的入口送入硝化机的第一室和第二室，第二室的加料量为第一室的四分之一。送入硝化机的全部乌洛托品量可在 56 公斤/小时至 170 公斤/小时间变化。通过一直径为 2.5 厘米的管子送入硝化机第一室的硝酸量为乌洛托品量的 12 倍。

硝化机第一室和第二室的温度不允许超过 25℃，这可通过强烈的冷却来达到。在第三室中，借通过蛇管的热水，维持温度 38℃。

● 即本章后面谈到的KA-法及与其类似的方法。——译者注

在第三室离底约 58 厘米处，装有废酸和反应产物的溢流口。硝化机的外观示于图 19。

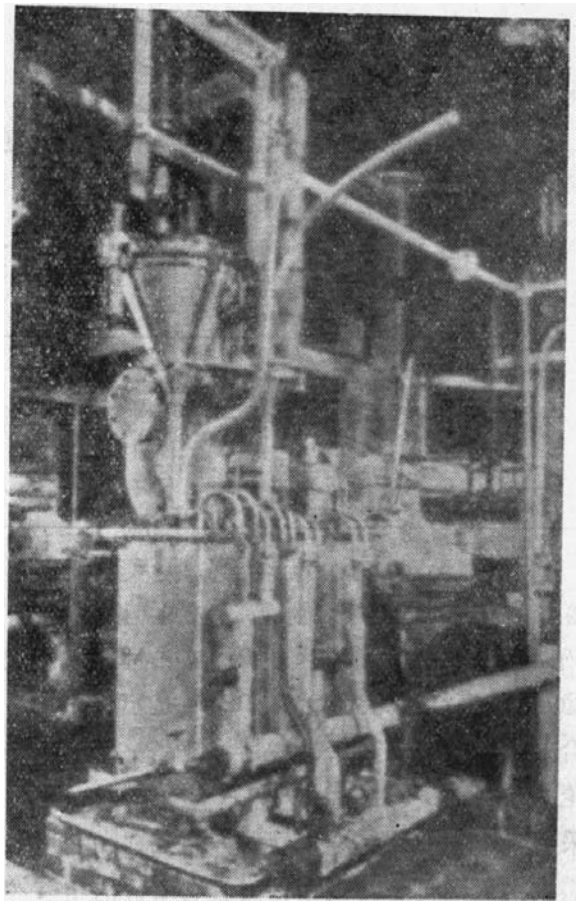


图19　制造黑索金的连续硝化机的外观[55]

安全水槽位于硝化机下，用一直径 7.5 厘米的管子与硝化机相连。安全水槽内装有脲水溶液，脲用于与氮氧化物反应，以大大减小当硝化机内容物卸至安全槽时所放出的棕烟量。

硝化机的控制仪表板示于图 20。

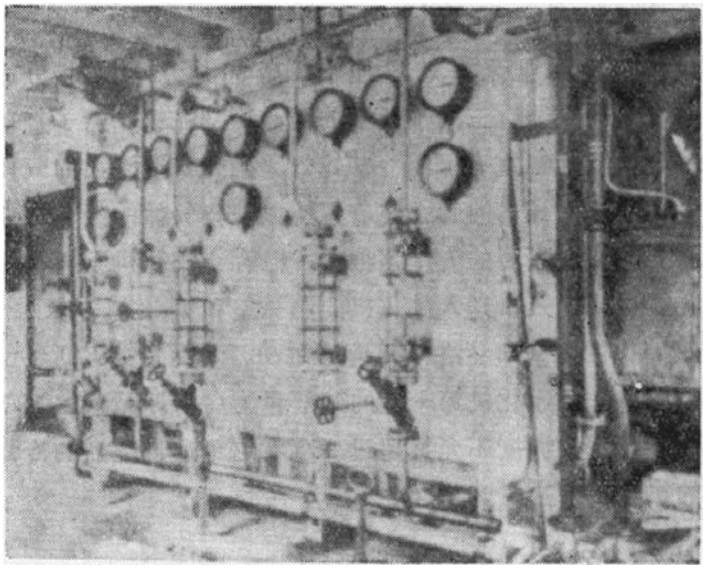


图20　硝化机控制仪表板[55]

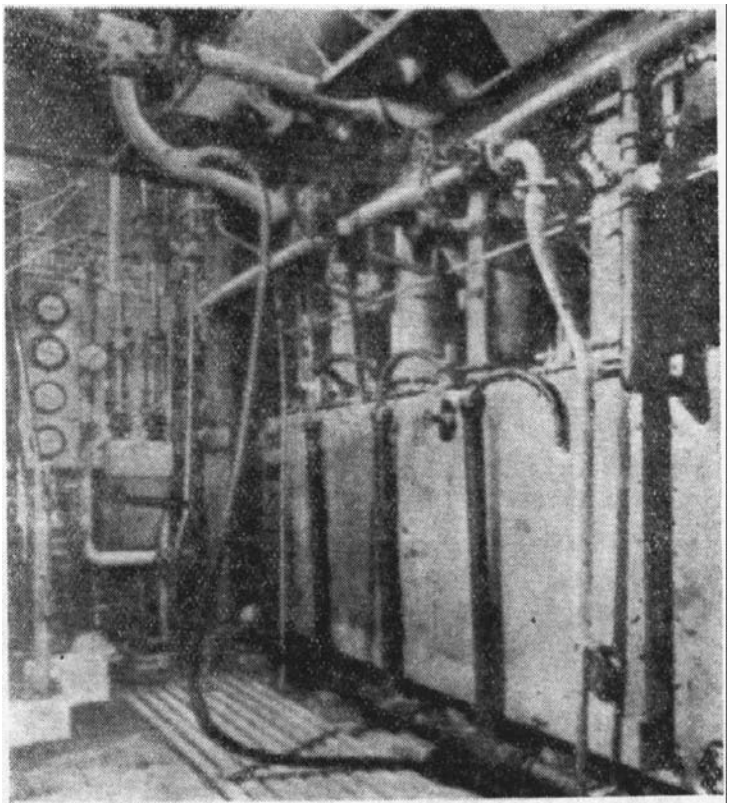


图21　稀释机的外观[55]

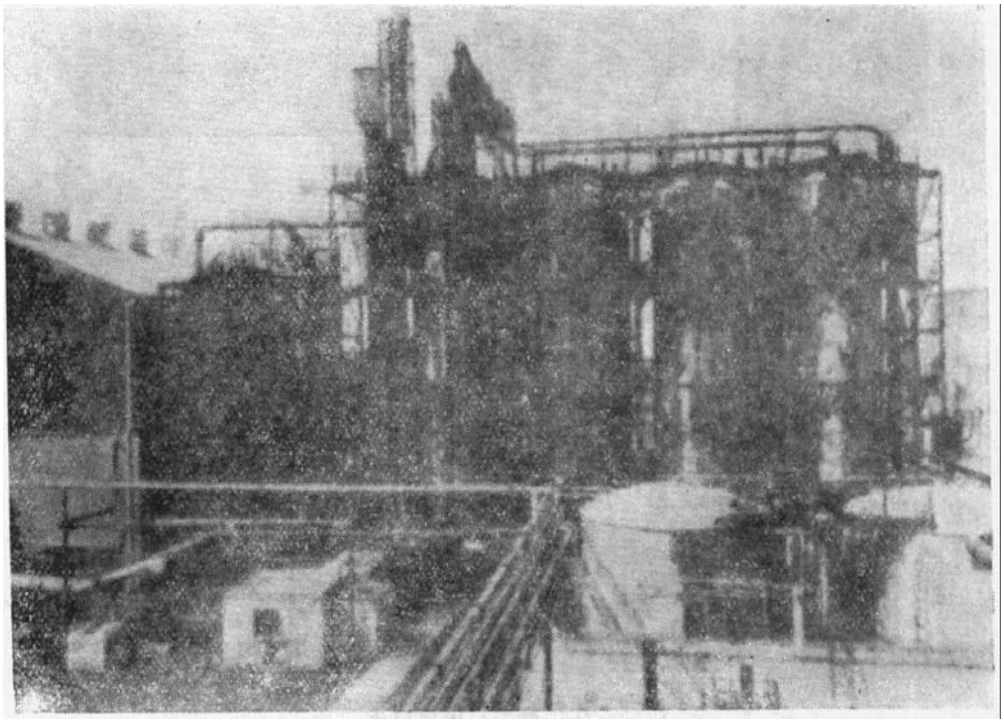


图22　吸收氮氧化物的不锈钢吸收塔[55]

（2）稀释　硝化机内的硝化液，通过溢流口流至下面的稀释机中。不稳定的硝化产物在稀释机内分解，黑索金则在此沉淀出来。稀释机(图21）的大小是265×60×115厘米，分成四个室，每室装有搅拌器（转速为195转/分）和加热蛇管。稀释机在加入硝化液前，用55%的硝酸连续充至65厘米高处。加料后，由于有含有较浓硝酸的硝化液由硝化机流入，故应同时加入水，以维持稀释机内的硝酸浓度为55%。在稀释机内，借加热蛇管，维持温度为75℃。

硝化时放出大量氮氧化物（大于7公斤/小时)。这些氮氧化物用风机或蒸汽喷射泵送至冷却塔，在那儿被冷却至20～30℃。冷却塔的直径为1.8米，高3.3米，内装直径为38毫米的用水从管外冷却的不锈钢管●。在冷却塔内，一部分硝酸蒸汽被冷凝，而氮氧化物则送往吸收塔(图22)。

（3）过滤　黑索金在硝酸中的悬浮液通过一直径为7.5厘米的管子流入一包有不锈钢的连续真空过滤器中(图23，24)。过滤器的排气罩与吸气系统相连，以把氮氧化物送至吸收塔。

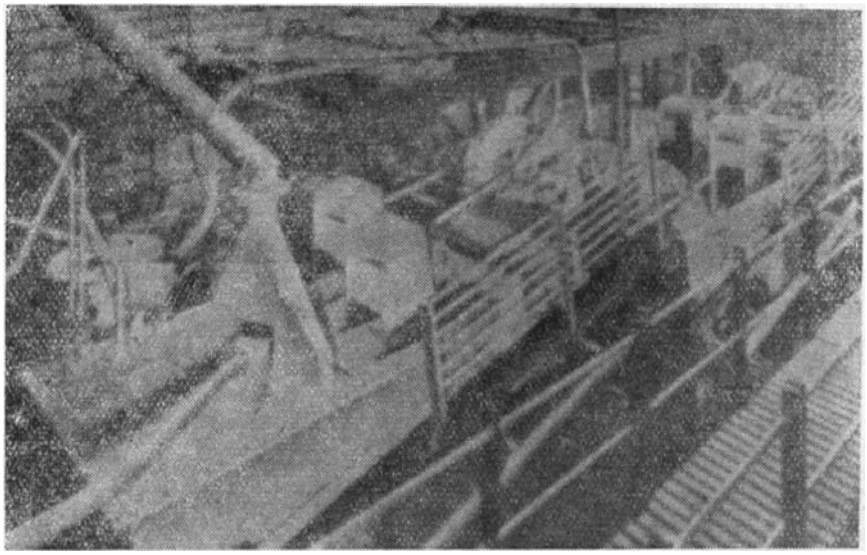


图23　连续真空过滤器外观[55]

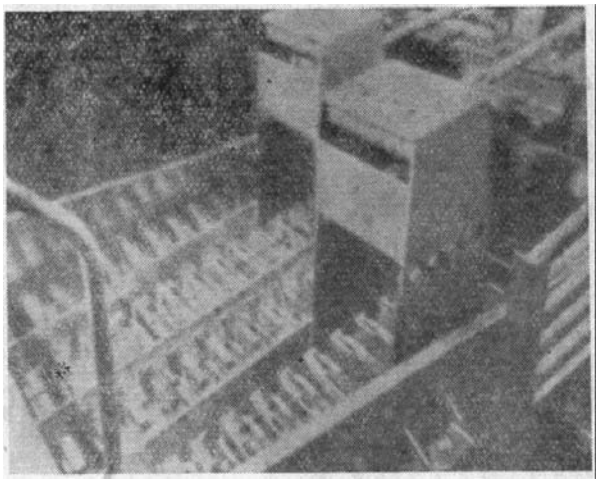


图24　连续真空过滤器内形[55]

● “不锈”二字是译者加的。——译者注

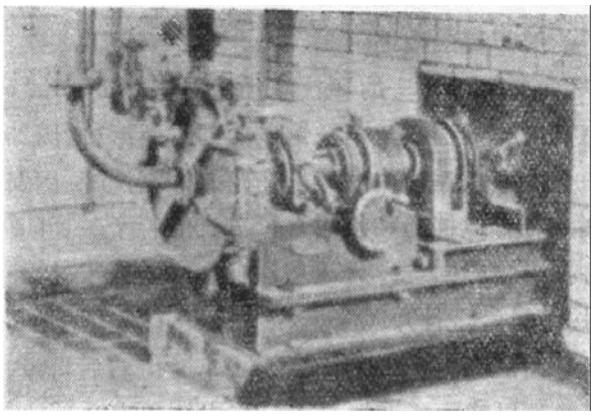


图25　磨细黑索金的圆盘碾磨机[55]

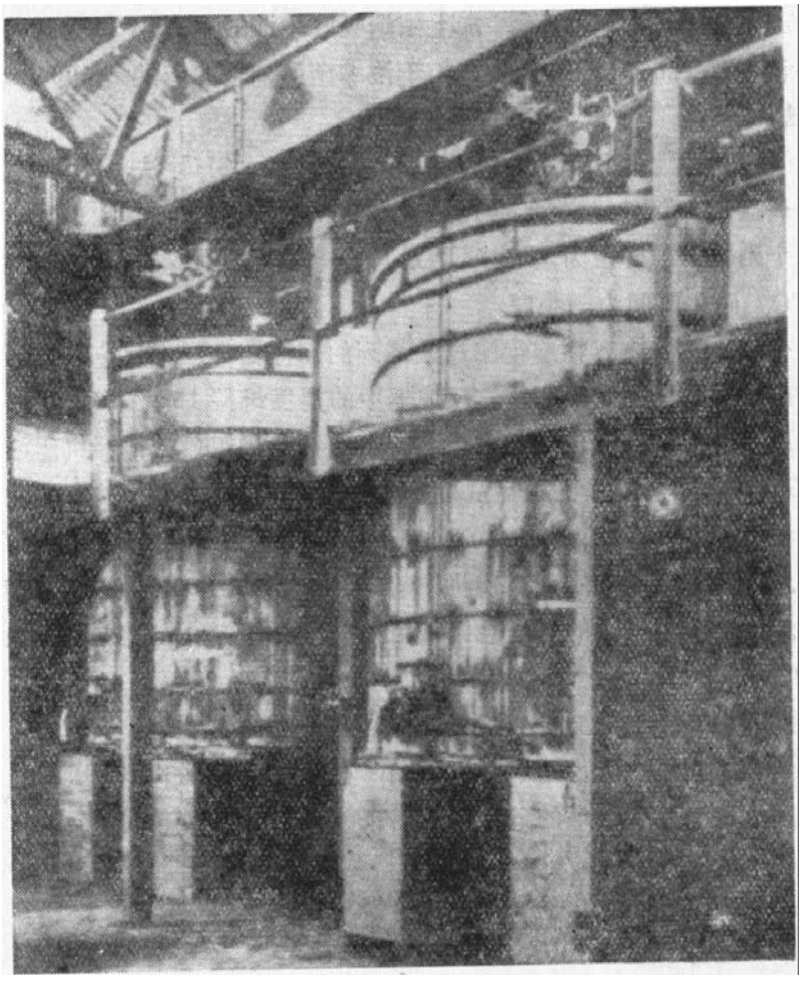


图26　黑索金煮洗桶[55]

过滤后的黑索金，用机械送至另一过滤器，在此用冷水洗涤，直至尽可能完全地将其所含残酸除去。再用机械刮刀，从过滤器中将洗涤后的湿黑索金卸至车中送往纯制❶。

废酸和硝烟吸收所得的酸用硫酸浓缩。

（4）纯制　粗黑索金含有大小不一的颗粒，且仍含有0.1～0.2%的硝酸。纯制时，将黑索金的水悬浮液由不锈钢贮槽抽吸至不锈钢制的圆盘碾磨机(图25)，黑索金结晶在这里被磨细，磨细了的黑索金的水悬浮液由碾磨机扬至木制煮洗桶(图26)，桶高250厘米，直径240厘米。桶具斜底，装有搅拌器和供应直接蒸汽的管子。桶的侧面有二个阀门：一个在桶的最底部，用于将桶内物料卸空；另一个在距底105厘米处，用于倾析液体。每次的装料量为2500公斤（按干黑索金计）。

磨细了的黑索金的水悬浮液在煮洗桶中静置3/4小时，然后将黑索金上部的水倾析，这些水要令其通过一过滤器，以滤除所有的被水流带出的黑索金微粒。水层排除后，往桶中加入冷水，并开动搅拌器，将桶内容物搅拌，然后再令其静置和将黑索金上部的水倾析。此操作重复三次，然后用90～100℃的热水洗涤黑索金12小时，洗后将水倾析，湿黑索金则由桶内移至过滤器过滤。过滤后的含水10%的黑索金送往制造混合炸药的工房。

（5）物料平衡　每生产1000公斤黑索金，需要833公斤乌洛托品和8779公斤硝酸❷，回收55%的硝酸3482公斤❸，加上硝烟吸收生成的硝酸3429公斤❹，这样，用于硝化的硝酸净消耗是1868公斤。此外，用于浓缩硝酸消耗的硫酸是490公斤。

3. 德国法

自1937～1938年[38]制订了这个方法后，它被称为“SH”法，而由此法制得的黑索金，称为“SH-盐”。硝化时，将乌洛托品加入99%的硝酸中，其比例为1份乌洛托品对8份硝酸，每个硝化机的容量为1.5米^3，系间断操作。采用冷冻盐水蛇管，将硝化机温度维持在5～10℃。硝化时间为一小时。

随后，多个硝化机的内容物连续流过一系列的反应器❺。在反应器中，反应液停留二小时，硝化反应得以在此期间内完成。反应器中的温度维持15～20℃。

反应完成后，全部反应液进入由六个装有水的稀释机组成的稀释机组，稀释机的温度保持在70～75℃。第一个稀释机的容量为3米^3，第二、三、四、五个的容量均各为1.5米^3，最后一个的容量也为3米^3。有时，为了激发不稳定产物分解，反应液内存在少量的二氧化氮是需要的。加入稀释机的水量应使机中的硝酸浓度保持50%。在此浓度下，黑索金被完全沉淀出来。随后，黑索金的硝酸悬浮液流入一组冷却机，在此被依次冷却至50℃、25℃和20℃❻。

在真空过滤器中，将黑索金与废酸分离，然后用水洗涤。

最初，黑索金系在压热器内用水煮洗纯制，在压力为3.5个大气压及温度为140℃下煮洗二小时。因为这有发生爆炸的危险，故后来就改用从丙酮中重结晶的方法精制黑索金。

---

❶ 即煮洗。——译者注

❷❸❹ 均以100%浓度的硝酸计。——译者注

❺ 即成熟机。——译者注

❻ 共有三个冷却机，即在第一，二，三个冷却机中依次冷却至50℃、25℃和20℃。——译者注

由稀释机中放出的氮氧化物，经旋风分离器除去液滴后，送往吸收塔，在此50%的废酸被提浓为60%的硝酸㈠。

用此法每生产1000公斤黑索金（SH-盐），需用830～840公斤乌洛托品和7100公斤99%的硝酸，可回收硝酸5200公斤㈡，并将其浓缩至原来的浓度。因此，硝酸的净消耗是1700公斤㈢。

根据其他数据，每1000公斤黑索金的原材料消耗如下：乌洛托品880公斤，99%的硝酸6800～7760公斤（其中1720～1850公斤用于硝化，5080～5850公斤回收成99%的硝酸）。

德国的黑索金（SH-盐）规格是：

熔点	200℃以上
爆发点	215～230℃
假密度	700克/升
在100℃下干燥5小时的失重	不超过0.1%
120℃阿贝尔安定性实验（在石蜡浴中进行）	10分钟内，在试纸上无可见的变化（20分钟后允许有微量着色）

水萃取液㈣（用水煮洗黑索金所产生的）应呈中性反应，不含$Cl^{\ominus}$、$SO_4^{2\ominus}$或$NO_3^{\ominus}$离子，仅允许含微量氨和甲醛（用经二氧化硫脱色的品红溶液测定甲醛含量）。

黑索金的丙酮不溶物含量不应高于0.1%，其丙酮溶液的酸含量不应高于0.2%（以硝酸计）。用水沉淀出黑索金后的丙酮溶液不应含$SO_4^{2\ominus}$离子。

拟用做猛炸药的黑索金应通过0.75毫米筛眼的筛，用做帽管的黑索金应通过0.60毫米筛眼的筛。

如果需要，黑索金可用褐煤蜡钝感。

每批黑索金计2500～7500公斤；每12.5公斤装于一纸袋中，纸袋再装于纸板箱中，箱盖用胶带密封。

4-2-2 用乌洛托品、硝酸和硝酸铵制造黑索金

此法也称为“K-法”[38]。

这个方法所根据的事实是：在乌洛托品分子中，对应于每四个氨基即含有六个亚甲基，即一个分子乌洛托品所含的氨基比生成二个黑索金分子所需的氨基要少。为了供给需补充的二个氨基，按下述反应式往硝化用硝酸中加入适量的硝酸铵：

$$C_6H_{12}N_4+2NH_4NO_3+4HNO_3\longrightarrow 2(CH_2\cdot N\cdot NO_2)_3+6H_2O \qquad (42)$$

因此，此法所能达到的得率可增加至超过按所用乌洛托品计的理论得率。反应(42)仅在高温（约80℃）下才能发生。因为硝酸、乌洛托品和硝酸铵的混合物能够加热至所要求

㈠ 估计是用50%的废酸来吸收氮氧化物。——译者注

㈡ 以100%浓度的硝酸计。——译者注

㈢ 此数值恐有出入，似应为1900公斤。——译者注

㈣ 即通常所称的中性废水。——译者注

的反应温度而不致有爆炸危险，故有利于反应(42)的进行。而不含硝酸铵的反应混合物，甚至在刚刚超过 25℃ 时也可能发生危险。

根据有些研究者的研究，硝酸和硝酸铵作用于六亚甲基三过氧化双胺也能生成黑索金[58]，这将在第 185 页讨论。

据假定，由六亚甲基三过氧化双胺能生成黑索金，是因为前者含有原子团—CH_2—N。此化合物中间六个亚甲基系连于二个氮原子上。为生成黑索金所不足的氮原子，如上所述的系由硝酸铵补充。

根据某工厂的说明，用“K-法”制黑索金时，硝化系于容量为 500 升的硝化机内进行。在硝化机中，将乌洛托品（硝酸与乌洛托品的用量比是 8.6:1）与计算量的硝酸铵加入到 99% 的硝酸中。

通过冷却，使硝化机的温度保持在 15℃。随后硝化机内的反应混合物流入位于硝化机下面的反应器●，反应器中装有多根用热水从外部加热的垂直管，在此反应混合物被加热至80℃，且在该温度下保温 30 分钟。此时硝酸铵参与的反应（42）得以进行。随后反应混合物导入位于反应器下面的容器，并在此被冷却至20℃。

所制得的约90%的黑索金按下法结晶：产品先在转鼓过滤器中与废酸分离，然后用水洗涤和用 5 %的碳酸钠溶液中和后，再用丙酮重结晶精制。

对上述的制造黑索金的方法，废酸的利用是特别困难的。由于废酸中含有大量的硝酸铵，通常采用的用硫酸将硝酸精馏提浓以回收硝酸的方法，在此不是实际可行的，因为硝酸铵将沉淀于精馏釜、精馏塔、管道和阀门等处。

因此，已研究出下述的处理废酸的方法：黑索金过滤出后，将废酸冷却至－12℃，使三硝酸铵结晶，然后将其用离心法分离，再循环用于硝化。三硝酸铵分离出后，废酸中还含有10%的黑索金和大量的硝酸铵。将废酸进一步如下述处理以回收黑索金，同时使硝酸转化成硝酸铵。

让废酸流至一容量为 3 米^{3}的容器，在此用气态氨中和废酸，此时废酸温度升至70℃，这样沉析出的黑索金在真空过滤器分离出来，同时将滤液冷却，使废酸中约 2/3 的硝酸铵结晶。结晶出的硝酸铵用离心法分离，再用于制造混合炸药。余下的滤液再行浓缩，以将留于其中的少量二硝酸乌洛托品和硝酸铵回收成混合物，而此混合物则反回至硝化机重新使用。

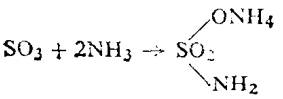
每生产 1000 公斤黑索金，需用：乌洛托品 480～500 公斤，硝酸铵 4800 公斤，硝酸 8600公斤。从其中可回收：硝酸铵 3600 公斤，硝酸 7200 公斤。故硝酸铵的净消耗是1200 公斤，硝酸的净消耗是 1400 公斤。

4-2-3 用氨基磺酸、甲醛和硝酸制造黑索金

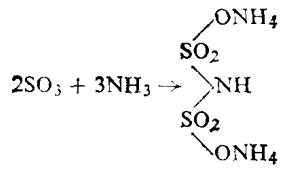
由氨基磺酸、甲醛和硝酸制造黑索金的方法是在 1934 年提出的[38]，它也称为“W-法”，由此法制得的黑索金称为“W-盐”。此方法系基于氨基磺酸钾与甲醛缩合，然后再将缩合产物用硝酸硝化。此缩合产物称为白盐，是一种类型(XVIII)的希弗碱。

● 有的文献中称此反应器为二段硝化机，而称此处的硝化机为一段硝化机。——译者注

由三氧化硫和氨出发制造黑索金，要采用下述一系列反应：



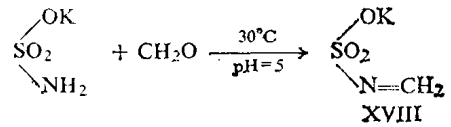
(a)



(b)

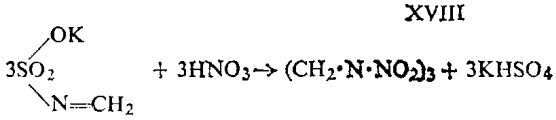
$$NH_4OSO_2NH_2 + (NH_4OSO_2)_2NH + Ca(OH)_2 \rightarrow (NH_2SO_2O)_2Ca + CaSO_4 + 3NH_4OH \quad (c)$$

$$(NH_2SO_2O)_2Ca + K_2SO_4 \rightarrow 2NH_2SO_2OK + CaSO_4 \quad (d)$$



(e)

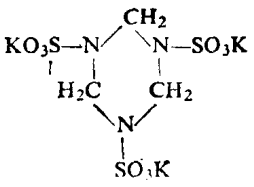
XVIII



(43)

制备氨基磺酸钙的反应（c）放出的氨，再循环参与反应（a）和（b）。因为氨基磺酸钙颇易溶解，所以通过反应（d）将其转化为微溶的钾盐。

上述反应的机理已为许多人所研究[57]。白盐晶格的伦琴射线研究和冰点下降测定指出，此化合物具有环状三聚物的结构，即具有1,3,5-三氮杂环已烷三磺酸钾（XVIIIa)的结构：



XVIIIa

在完全无水的条件下，用硝酸（80%硝酸，20%三氧化硫）处理化合物（XVIIIa),其上的磺基能被硝基取代而生成黑索金（实际得率为理论得率的80%)。这个反应是有意义的，尽管在硝化混酸中存在硫酸，但黑索金却不被分解。其原因是混酸中有过量的三氧化硫存在，介质是完全无水的。

有人采用下述成分的混酸硝化化合物（XVIII)[38]：

HNO_3	80～81%
H_2SO_4	4～5%
SO_3	13～14%
N_2O_4	1～2%

此混酸由99%的硝酸和三氧化硫制得。白盐（即化合物（XVIII))在30°C下加入混酸中。硝化时放出的热（约500千卡/公斤黑索金)通过冷却蛇管移走。这样生成的黑索金一部

分悬浮一部分溶于硝化液中。往硝化液中加入水，黑索金可完全沉析出来。产品在真空过滤器上与废酸分离。废酸的成分是：

HNO_3	23%
H_2SO_4	13～14%
$KHSO_4$	10～11%
H_2O	52～54%

过滤后的黑索金先用水洗涤，再用5%的碳酸钠溶液中和残酸后，进行重结晶。起初，黑索金是从硝基苯中结晶，但由于硝基苯的沸点高，实践证明这是危险的，在一家工厂由于爆炸而被毁后，乃采用从丙酮中结晶的方法。过滤得到的废酸进行脱硝，硫酸氢钾由精馏釜中回收。黑索金的实际得率与所用的甲醛有关，为理论得率的80～90%。

经证明此法不如其他几法有利，在第二次世界大战末期已停止采用。

4-2-4 用多聚甲醛、硝酸铵和醋酸酐制造黑索金

此法在德国称为“E-法”[38]。同样的方法也于1940年在加拿大为人发明[58]。在此法中，多聚甲醛和硝酸铵在醋酸酐的作用下脱水，按下反应式生成黑索金：

$$3CH_2O+3NH_4NO_3+6(CH_3CO)_2O\longrightarrow(CH_2\cdot N\cdot NO_2)_3+12CH_3COOH \qquad (44)$$

经研究得出结论[59,60]，此法包括二个主要步骤。

第一步是在醋酸酐中，由多聚甲醛和硝酸铵合成乌洛托品：

$$6CH_2O+4NH_4NO_3+3(CH_3CO)_2O\longrightarrow C_6H_{12}N_4+4HNO_3+6CH_3COOH^{\bullet} \qquad (45$$

第二步是人们所已知的乌洛托品的硝解：

$$C_6H_{12}N_4+4HNO_3\longrightarrow(CH_2N\cdot NO_2)_3+NH_4NO_3+3CH_2O \qquad (46)$$

此反应的详细机理将在后面第99页予以讨论。

此法的优点是，不用乌洛托品和硝酸制得了黑索金，因此避免了硝化的危险。其缺点是需要很昂贵的醋酸酐。

这个方法在下述条件下进行是安全的：将多聚甲醛和硝酸铵加入预先已加热的醋酸酐中。否则，反应所放出的热可引起爆炸。因此，将反应物混合和加热此混合物是不允许的，因为这能引起过于激烈的反应。往反应液中加入三氟化硼[⊖]，能促进反应的开始和增加反应的安全。

除了生成黑索金外，看来由于此法的副反应，还能生成奥克托金（XI）、N-乙酰基衍生物（XXX）和多种硝胺（主要是安定性比黑索金低的链状硝胺）。因此，用这个方法制得的黑索金的熔点较低（190～195℃），其安定性也比用其他方法制得的产品可能要低。在三氟化硼存在下进行反应，能减小所生成的副产物量。

因为大多数做为副产物生成的链状化合物在醋酸中的溶解度比黑索金大，所以从废酸中过滤黑索金时，可部分避免这些副产物对黑索金的污染。这些副产物可以再循环用于硝

● 此处原文误为CH_3COOK。——译者注

⊖ 一般是在醋酸酐中事先加入约0.4%的三氟化硼。——译者注

化，因为在主反应进行的条件下，用醋酸酐和硝酸铵处理，某些副产物可转化为黑索金。

对反应中所得到的副产物，将在第 99 页较充分的讨论。

在某工厂[38,61]，用“E-法”制造黑索金系如下进行。先在铝制或不锈钢制的反应器（容量 1.2 米^3）中装以醋酸酐，随后加入为醋酸酐量的 0.4 %的三氟化硼。将醋酸酐加热至 60～65℃，在此温度下，逐步加入硝酸铵和多聚甲醛。由于高温和醋酸酐中含有三氟化硼，所以反应立即开始并放出热量。通过冷却将反应热移走并保持反应液温度在60～65℃范围内。反应物的加入约需 6 小时。加料完毕后，将反应器内容物冷却至 20 ℃，然后在真空过滤器上，将沉析出的黑索金与溶液分离，副产物则留在废液中。

每个反应器一次能制得 160 公斤黑索金，多个反应器一次的总产量是 800 公斤，将其在压热器内于 140 ℃下煮洗以安定处理。

将废酸进行精馏以便分离其中的醋酸。精馏时积存于精馏釜底的含有黑索金与副产物的粘稠状物质系通过一个虹吸溢流口连续移走。这些物质的大部分（约80%）系将其溶于醋酸酐中，并再循环至反应器，而其余部分(约 20 %)与硝酸铵混合制造价廉的混合炸药。

醋酸酐系用烯酮法精馏醋酸制得，以磷酸乙酯为催化剂。在真空过滤器上第一次洗涤黑索金的水，平均含有 20%的醋酸，用醋酸乙酯萃取以回收。

此法制造黑索金的得率，工厂规模为按甲醛计的 63～65%，实验室规模可提高至 80%。

每生产 1000 公斤黑索金，需要：多聚甲醛 630～635 公斤，硝酸铵 1800 公斤和醋酸酐 5000～5100 公斤（其中约含 19 公斤三氟化硼）。从废酸中可回收约 110 公斤黑索金与副产物的糊状物和 4150～4200 醋酸酐。这样，每生产 1000 公斤黑索金净消耗的醋酸酐约为 800 公斤。

根据德国数据，用此法制得的产品中含：93.5%黑索金，6.0%奥克托金，0.5%的乙酰基衍生物（XXIX）。

4-2-5 用二硝酸乌洛托品、二硝酸铵和醋酸酐制造黑索金

此法是第一法和第四法的联合，它是于 1941 年在美国和 1943 年在德国[38,62]分别独立地研究出来的。在德国，此法称为“KA-法”。

在醋酸酐参与下，二硝酸乌洛托品与二硝酸铵反应。与“E-法”不同，此法不用多聚甲醛，所有需要的亚甲基全部由乌洛托品提供，需要补充的氨基则由硝酸铵提供（如同“K-法”）。而反应所需的硝酸则系与乌洛托品及硝酸铵结合以二硝酸乌洛托品和二硝酸铵加入的。

$$C_6H_{12}N_4\cdot 2HNO_3+2(NH_4NO_3\cdot HNO_3)+6(CH_3CO)_2O\longrightarrow 2(CH_2N\cdot NO_2)_3+12CH_3COOH \qquad (47)$$

此法的得率，按二硝酸乌洛托品中的亚甲基计，可达 75～80%。

“KA-法”与“E-法”相比较，其优点是：所需的亚甲基和一部分氨基系由不需脱水的乌洛托品所提供的，而当采用多聚甲醛提供亚甲基时，脱水是必不可少的。因此，“KA-法”比“E-法”所用的醋酸酐量较少。

在某工厂，二硝酸乌洛托品系在低于 15 ℃下，以 50%的硝酸（采用硝化季戊四醇所得的废酸）与乌洛托品作用制得。二硝酸铵系以等分子的硝酸铵与浓硝酸反应制得。

用此法制造黑索金时，先在反应器中将325公斤醋酸酐与187升上批的滤液❶混合。再在温度保持于40～50℃间，将五份23.9公斤二硝酸铵和22公斤二硝酸乌洛托品❷加入反应器中，随后再加入271公斤醋酸酐，再进一步加入如上的五份二硝酸铵和二硝酸乌洛托品。实验表明，二硝酸乌洛托品稍过量是有利的。最后一份反应物料加入后，将反应器内容物加热至60℃，并在此温度下保持半小时。整个反应过程需4小时。此后，将全部反应物料冷却至20 ℃，此时占总生成量70～71%的黑索金结晶析出，将其过滤。产品的熔点介于188～190℃间。

所得的滤液一部分循环使用，大部分则进行精馏。精馏时，得到一种糊状的高度不纯的黑索金残渣（熔点160℃——全熔）。这些产物加入反应器后，在反应条件下，能转化成黑索金。

过滤出的黑索金用水洗涤，得到30%的醋酸溶液，此溶液用醋酸乙酯萃取，可回收为浓醋酸。

每生产100公斤黑索金，醋酸乙酯的消耗量为1公斤。回收得到的浓醋酸，可用烯酮法制成85 %的醋酸酐。

用“KA-法”每生产1000公斤黑索金，需要：乌洛托品400公斤，硝酸铵430公斤，99%的硝酸680公斤，醋酸（实际使用的为醋酸酐）2400公斤。从其中可回收醋酸约1950公斤，即醋酸的净消耗约450公斤。

第二次世界大战期间，曾研究出制造黑索金的另一个方法，该方法在原则上与上述的“KA-法”相同[62~64]。此法的意图是要把“E-法”与乌洛托品的硝化结合。在1941年末，根据此新的“综合”法建立的一个半工厂规模装置投入生产。这个生产黑索金的方法研究成功后，醋酸的回收问题即得到解决。在美国，主要用此法生产黑索金。

这个新的“综合”法与上述各法不同，此法系首先在温度保持于5～10℃间，制备117份98%的硝酸溶于508份醋酸酐的溶液。

随后将此溶液加热至70～75℃，再将114份硝酸铵与192份二硝酸乌洛托品的混合物分批逐渐加入溶液中（二硝酸乌洛托品系如下事先制得：在15 ℃下，将65份70 %的硝酸与40份乌洛托品溶于70份水中所得的溶液混合，然后令混合液冷却至5℃，再将二硝酸乌洛托品过滤出来，得率为95 %）。

当将硝酸铵与二硝酸乌洛托品的混合物加入硝酸的醋酸酐溶液中时，放出热量，温度立即上升。这时，必须停止加热，而通过冷却将反应物的温度维持在73～78℃范围内。加料完毕后，反应物继续搅拌15分钟，此时必须通过加热使反应物的温度保持为75 ℃。随后，将反应物冷却至60℃，再将产品滤出，并先用醋酸后用水洗涤产品。这样制得的黑索金的熔点为203～204℃，共制得195～202份黑索金（实际得率为理论得率的61～63%）。若反应后将反应物冷却至25 ℃，得率可提高至70～73.5%，但此时所得的产品中含有大量奥克托金，因此产品的熔点只有191～202℃。

用上述方法制造黑索金的反应热已被测定[51]。巴赫曼试剂❸与乌洛托品溶液反应生

---

❶ 指过滤出黑索金后所得的滤液。——译者注

❷ 指每份物料包括23.9公斤二硝酸铵和22公斤二硝酸乌洛托品。——译者注

❸ 巴赫曼试剂是文中所述的117份98%的硝酸溶于508份醋酸酐所得的溶液。——译者注

成黑索金是放热的：$-\Delta H=140$ 千卡/克分子。

硝酸乌洛托品与巴赫曼试剂反应的热效应是：$-\Delta H=126$ 千卡/克分子，二硝酸乌洛托品与该试剂反应的热效应是：$-\Delta H=118$ 千卡/克分子。

在某工厂，黑索金的重结晶系如下进行：将约 110 公斤黑索金加入一密闭槽中，槽的容量为 1000 升，装有搅拌器和铺有羊毛过滤布。然后将 900 升已加热至 50°C的丙酮加入槽中以溶解黑索金，通过滤布滤出的溶液则流至另一个容量为 3000 升的槽中(滤布每10小时更换一次)，并往槽中加入 1350 升水，加水时间应大于 5 分钟，温度保持在 25°C。此时从丙酮溶液中析出相当大粒的黑索金结晶：90%的结晶的长度大于 0.1 毫米。析出的黑索金结晶在真空过滤器上与母液分离。

丙酮蒸汽回收于吸收塔中。已过滤出黑索金的丙酮水溶液，用精馏塔进行精馏，以去水和纯制。每 100 公斤黑索金损失丙酮 7～8%●。

根据德国工厂的资料，黑索金的钝感如下进行：在装有加热或冷却夹套的钝感槽中加入 450～500 升热水（水温 80～88°C)，随后开动搅拌（170 转/分），加入 120 公斤重结晶后的黑索金，然后再加入为黑索金量 5～10%的熔融的褐煤蜡。

如使用的蜡量较小，必须保持较高的钝感温度：加入 5%的蜡时，钝感温度保持 88°C；加入 10%的蜡时，钝感温度保持在 80～82°C间。

待蜡加入并包覆于黑索金晶粒上后，应立即往夹套中通入冷水冷却。全部钝感过程约需二小时。钝感黑索金在真空过滤器上过滤，在 100°C下干燥后筛选。

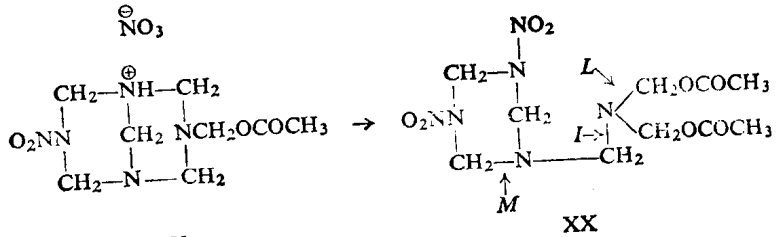
为了区分钝感的和非钝感的黑索金，钝感时加入一种染料。

4-2-6 方法 4 和方法 5 制造黑索金的理论

制造黑索金机理的研究，澄清了生成与黑索金结构相近的各种化合物的条件。这些化合物总是与用方法 5 和经常与用方法 4 制得的黑索金同时存在。

在方法 5 中，如同方法 1 一样，也发生乌洛托品的硝解，硝解产生的醇基被醋酸酐所酯化，而不是像在方法 1 中被硝酸酐所酯化。方法 5 所生成的最重要的副产物是奥克托金（XI)，其量接近黑索金量的 10%。如前所述，奥克托金的生成是乌洛托品硝解的结果(第 81 页)。

在醋酸酐参与下，二硝酸乌洛托品可转化成产物（XIX)，随后再转化成产物（XX)，它们分别是化合物（V）和（VI）的同型物。

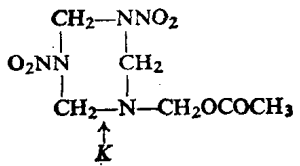


XIX　　XX

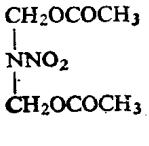
化合物（XX）在键 I 处硝解的结果，生成产物（XXI)1-乙酰氧基代甲基-3,5-二硝

● 似应为7～8公斤。——译者注

基-1,3,5-三氮杂环己烷和（XXII）双-(乙酰氧基代甲基)-硝胺。

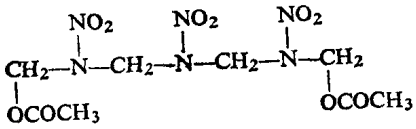


XXI



XXII

化合物（XXI）可继续在键*K*处硝解，生成硝胺酯1,7-二乙酰氧基-2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂庚烷（XXIII)(一个链状化合物，称为“BSX”，熔点154～155℃)：

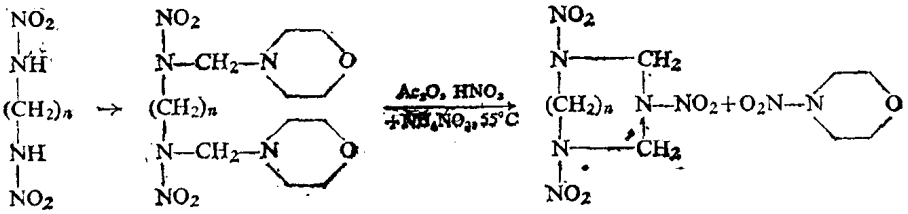


XXIII

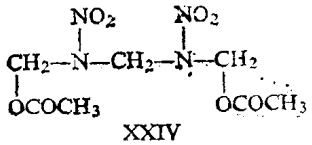
用方法4和方法5制造黑索金时，有时生成可观量的BSX，因为它的冲击感度高,安定性较差（低于黑索金)，所以是一个不希望的副产物。有人发现，在低温（例如0℃)下搅拌反应物，并随后将反应物加热至75℃，有利于产物（XXIII）的生成[62]。

另外，还有人发现，在醋酸酐但无硝酸铵存在下，用硝酸硝解乌洛托品，环状产物得率降低，链状化合物（XXIII）的生成量则增加[47]。

在硝酸铵和硝酸参与下，于55℃时用醋酸酐处理氨甲基硝胺（由硝胺、甲醛和例如吗啉● 制得）的反应表明，在醋酸酐参与下，在硝酸铵和硝酸作用下可生成硝氨基[65]：

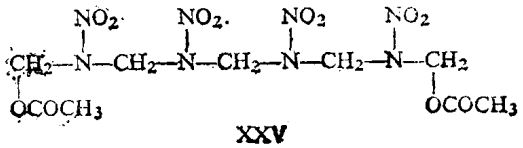


化合物（XXIII）可经过硝解，结果生成酯（XXIV）-1,5-二乙酰氧基-2,4-二硝基-2,4-二氮杂戊烷：



XXIV

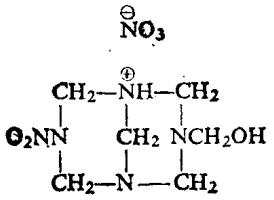
链状化合物（XXV)，1,9-二乙酰氧基-2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂壬烷（熔点182.5～183.5℃）也可由化合物（XX）在键*L*和*M*处硝解生成：



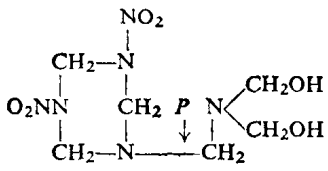
XXV

● 吗啉是1.4-氧氮杂环己烷。——译者注

可能没有足够的时间使游离的醇（XXVI）和（XXVII）分别转化成酯（XIX）和（XX），但此时在硝酸铵的作用下，它们可经过去甲基化失掉甲醛分子。



XXVI



XXVII

假如化合物（XXVI）去甲基化，由于补充硝化的结果，将生成化合物(XII)(DPT)。

在方法 5 中，硝酸铵不仅提供必需数量的硝氨基，而且引起类型（XXVI）● 和(XXVII)的中间产物失去甲醛分子。如果时间过短，不足以使醇（XXVII）● 酯化，则此化合物首先在键 P 处发生硝解（不是像在乙酰化产物（XX）中，于键 L、M 和 I 处硝解）并生成黑索金。

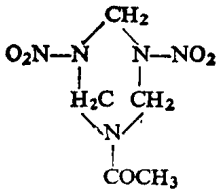
实验业已表明，(XXIII)、(XXIV) 和 (XXV) 型的链状化合物或前面阐述过的化合物（IX）也可在硝酸、醋酸酐和硝酸铵的作用下发生环化[66]。

用多聚甲醛、硝酸铵和醋酸酐合成黑索金（方法 4）时，环状结构产物（主要是黑索金和奥克托金）可能是由于假定的瞬时中间产物亚甲基硝胺（XXVIII）聚合而成的[67]：

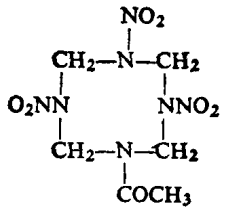
$$CH_2O+NH_4NO_3\longrightarrow CH_2=N-NO_2+2H_2O$$

XXVIII

另外有一种观点认为[68]，首先是生成乌洛托品，然后是乌洛托品硝解。这个假定据说为下述事实所支持：从方法 4 和方法 5 所得的反应产物中，分离出了也可用硝酸和醋酸酐处理乌洛托品制得的环状化合物（XXIX）1-乙酰基-3,5-二硝基-1,3,5-三氮杂环己烷和（XXX）1-乙酰基-3,5,7-三硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷：

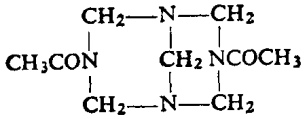


XXIX

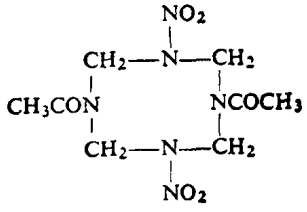


XXX

方法 4 和方法 5 的反应产物中也包括其他的环状 N-乙酰基衍生物：(XXXI)1，5-二乙酰基-3,7,-桥亚甲基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷和（XXXII）1,5-二乙酰基-3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷：



XXXI



XXXII

● 此处原文误为(XXV)。——译者注

● 此处原文误为(XXIII)。——译者注

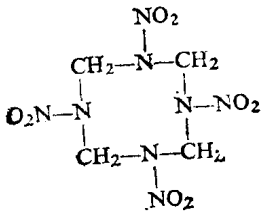
在醋酸酐和硝酸作用下，由化合物（XXX）能产生化合物（XXV）[68]。

在方法 4 中，乌洛托品是瞬时生成物，这已为某些研究者所证明(见反应式(45))[60]，他们研究了用方法 4 制造黑索金的反应机理后得出，乌洛托品二硝酸盐是做为中间产物在35℃时生成的。在生成它的同时，还放出硝酸，因此可能发生了二硝酸乌洛托品的硝解，换言之，方法 4 生成黑索金的机理与用硝酸直接硝化乌洛托品生成黑索金的机理应当是相似的。

上述观察到的现象看来也能解释为什么过量的多聚甲醛会对黑索金的得率产生有害的影响。特别是，有人曾注意到，将甲醛加入到乌洛托品的醋酸水溶液中，能引起乌洛托品分解，其分解速度与甲醛和乌洛托品的比例有关。

方法 5 中奥克托金的生成将在下面讨论。

§4-3 奥克托金



Ⅱ，熔点 276～277℃

奥克托金（在英国称为 HMX），即环四亚甲基四硝胺或1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷是白色结晶物质，它能生成几种晶型，彼此的比重和冲击感度不同。通常制得的奥克托金是β型，它的冲击感度最小（表 21）。

表21 奥克托金的性质[71]

性质	晶型			
	α	β	γ	δ
比重	1.96	1.87	1.82	1.77
相对冲击感度❶（黑索金为180）	60	325	45	75
晶型的稳定性	亚稳定	稳定	亚稳定	不稳定

❶ 数字越大，感度越低。——译者注

经研究确定[69]，奥克托金是多晶型的，存在四种晶型：Ⅰ（α），Ⅱ（β），Ⅲ（γ）和Ⅳ（δ），前三种晶型在室温时是安定的，但 HMX-Ⅳ很容易改变晶型。

HMX-Ⅰ能用各种方法制造。有人推荐采用冷却奥克托金的丙酮或乙腈热饱和溶液制造 HMX-Ⅰ[70]。将奥克托金溶于热的 70%硝酸中，冷却时可析出 HMX-Ⅱ结晶。加热50%的醋酸，将 HMX-Ⅰ溶解于其中，冷却时可析出 HMX-Ⅲ。将奥克托金的被水饱和的热环己酮溶液，进行水蒸汽蒸馏，将溶剂蒸出，也能制得 HMX-Ⅲ。HMX-Ⅰ于 180℃升华所得的产物是 HMX-Ⅳ。

有人研究了所有各种晶型的奥克托金[70]。测定了奥克托金的伦琴射线衍射谱线，红外光谱和介电常数，并且得出结论：奥克托金的各种晶型实际上是晶格构造改变的变态体。

与黑索金一样，奥克托金不溶于水，且不吸湿。它在有机溶剂中的溶解度也与黑索金相似。在化学反应性方面，奥克托金几乎与黑索金一样。二者的不同点仅在于：奥克托金对氢氧化钠作用的抵抗力比黑索金好。这一点已成为分离奥克托金与黑索金的方法之一的根据。此方法系将奥克托金与黑索金的混合物与氢氧化物溶液在适当的条件下共热，此时黑索金分解，而奥克托金不发生变化而保留于溶液中。

另一个分离奥克托金与黑索金的方法是根据这二种物质溶解度的不同。奥克托金较黑索金易溶于55%的硝酸或2-硝基丙烷中。将奥克托金与黑索金的混合物在硝酸中加热溶解，然后过滤，则奥克托金含量较多的混合物可从滤液中结晶出来。将黑索金与奥克托金的混合物溶于2-硝基丙烷中，然后用溶剂将黑索金从此混合物中萃取出来，而奥克托金则因不溶于此溶剂而留于2-硝基丙烷中。用从70%硝酸中重结晶的方法，可精制奥克托金。

用方法5，即用乌洛托品、硝酸铵和醋酸酐制备奥克托金含量较多的黑索金与奥克托金的混合物是最适宜的。采用前述的新的“综合”法，在温度73～78°C范围内进行反应，然后将反应混合物冷却至25°C再行过滤所得的产品，含有大量的奥克托金。此产品的熔点为191～202°C，含有约10%的奥克托金。

有的研究者在测定了用方法5制得的产品中的黑索金与奥克托金的比例后发现[72]，一般说来，减少用于反应的硝酸铵量，可降低黑索金的得率，而提高奥克托金的得率。

图27表明，二个分子的硝酸铵与一个分子的乌洛托品反应时，生成的奥克托金的量最大[72]。

资料[64]阐述了在醋酸和醋酸酐参与下，于温度15～30°C间，用乌洛托品与硝酸制备化合物（XII）（DPT）的条件，得率约20%。在硝酸铵和醋酸酐参与下，DPT于60～65°C下用硝酸硝解，可生成奥克托金，得率为80%。

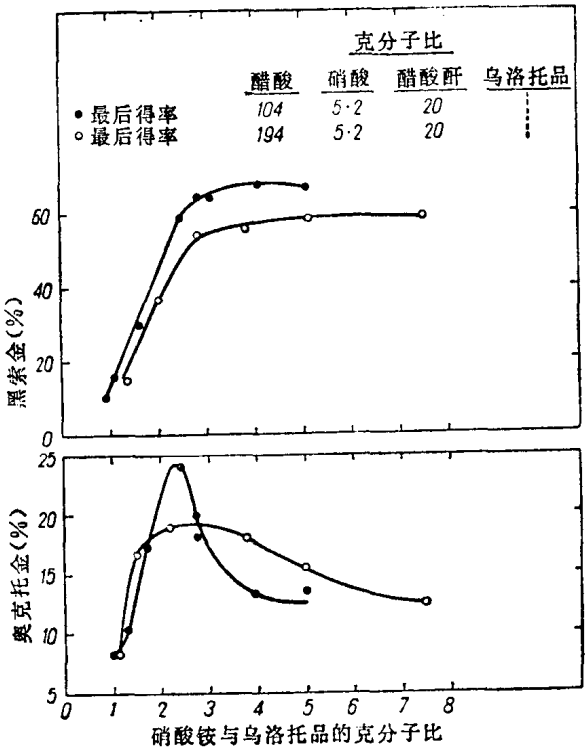


图27　硝酸铵用量对黑索金和奥克托金相对得率的影响[72]

做为一个炸药，奥克托金优于黑索金的是：前者的爆发点较高（奥克托金在335 °C时经5秒爆炸，黑索金在260 °C时经5秒爆炸）。此外，奥克托金的化学安定性也较黑索金为优。在真空中，于120 °C下经40小时后，奥克托金放出0.4厘米^{3}气体（黑索金放出0.9厘米^3）；在150°C下经40小时后，奥克托金放出0.6厘米^{3}气体（黑索金放出2.5厘米^3）。因此，奥克托金在150 °C时具有的安定性与梯恩梯或苦味酸同级。

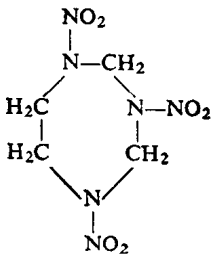
根据资料[23]的数据，奥克托金在高于280 °C时发生的分解是单分子反应，活化能$E=52.7$千卡/克分子，$\log B=19.7$。

就爆炸强度而言，奥克托金的威力略小于黑索金，前者的铅铸扩张值为450厘米^3，后

者为 500 厘米^3。

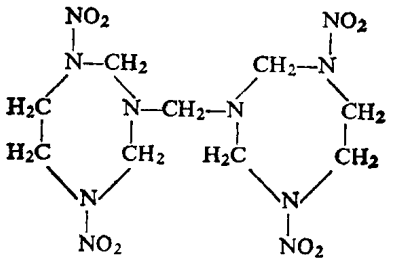
由于奥克托金具备上述性能，所以它存在于黑索金中，对黑索金没有很不利的影响。但奥克托金不单独用做炸药，而仅与黑索金同时使用。

§4-4 高黑索金



XXXIII

高黑索金是一具有七元环的黑索金的同系物。有人在硝解化合物（XXXIV）时制得了高黑索金（化合物(XXXIV）系用甲醛和氨作用于乙烯二硝胺制得)[48]。

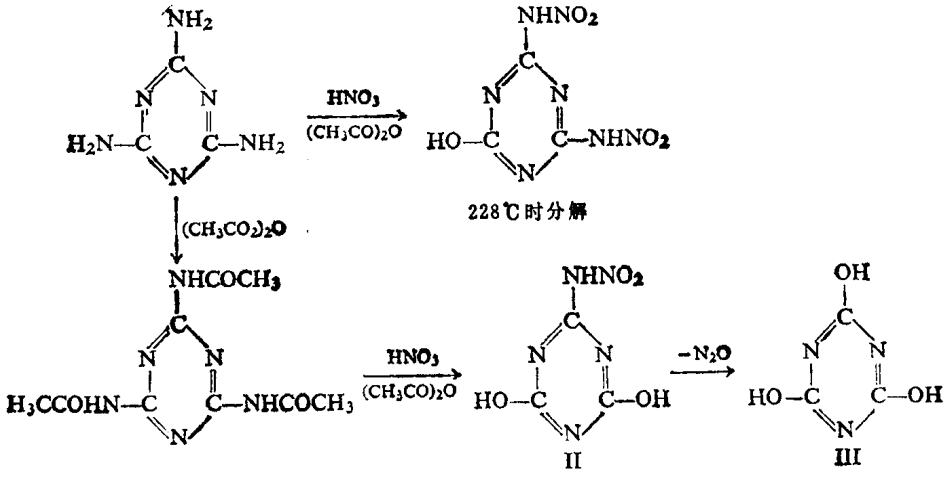


XXXIV 熔点 205℃(分解)

§4-5 三聚氰胺的硝基衍生物

三聚氰胺现在是一个很重要的化工产品，因为它是一种制造塑料的原料。与黑索金相同，三聚氰胺中也存在三氮杂苯环和三个氨基，这使得人们产生了想硝化它以便得到一种爆炸性硝胺的企图。

某些人研究了在醋酸酐存在下，于 5℃时用硝酸直接硝化三聚氰胺的机理，并得到了一个爆炸性产物(Ⅰ)[73]。在醋酸酐存在下，于 20～25℃时用硝酸硝化三聚氰胺的三乙酰基



228℃时分解

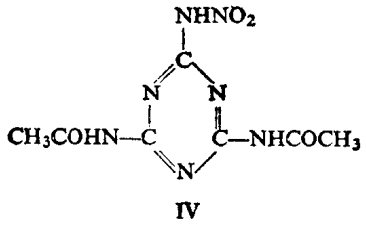
II

248℃时分解

III

衍生物，制得了产物(Ⅱ)。(Ⅱ)水解失去氧化亚氮，结果生成一个安定的化合物(Ⅲ)。

资料〔74〕阐明了上述化合物的结构。化合物(Ⅰ)是N,N′-二硝基三聚氰酸二酰胺，化合物(Ⅱ)是硝基三聚氰酸一酰胺，而化合物(Ⅲ)是三聚氰酸。这些研究者还指出，在20～25℃下，发烟硝酸能将三乙酰基三聚氰胺转化成N-硝基-N′,N″-二乙酰基三聚氰胺(Ⅳ)。



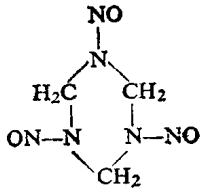
Ⅳ

300℃时分解

所有上述物质分解时均不熔化。仅二硝基三聚氰酸二酰胺(Ⅰ)具有明显的爆炸性能。

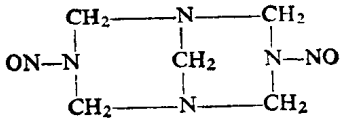
§4-6 亚 硝 胺

环三亚甲基三亚硝胺 (TMTN)●，即1,3,5-三亚硝基六氢-对称-三氮杂苯或1,3,5-三亚硝基-1,3,5-三氮杂环己烷 (Ⅰ) 和二亚硝基五亚甲基四胺 (DNPT) 或1,5-桥亚甲基-3,7-二亚硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷或3,7-二亚硝基-1,3,5,7-四氮杂双环〔3,3,1〕壬烷 (Ⅱ)



(Ⅰ)

熔点105～107℃



(Ⅱ)

熔点206～207℃

1881年有人第一次叙述了环三亚甲基三亚硝胺，并认为它的结构如(Ⅰ)。后来发表的文献详细的阐述了此化合物的制法和性质〔76～78〕。最后还建成了以半工业规模生产此化合物的装置〔79〕。

二亚硝基五亚甲基四胺 (Ⅱ) 首先由资料〔80〕报导。这二种物质((Ⅰ)和(Ⅱ)) 的结构式也随之被提出〔76,81〕。

化合物 (Ⅰ) 和 (Ⅱ) 系在低温下 (最高为＋8 ℃)，以亚硝酸作用于乌洛托品生成。根据反应液的pH值，可得到化合物 (Ⅰ) 或(Ⅱ)，即pH＝1～2时生成环三亚甲基三亚硝胺(Ⅰ)，而pH＝3～6时生成二亚硝基五亚甲基四胺(Ⅱ)。

两反应●的得率是65～70%。根据资料〔78〕的数据，制备化合物 (Ⅰ) 时，实际得率可达理论得率的84%。

化合物 (Ⅰ) 的爆炸性质是特别有意义的。

● 原文此名称无“环”字，译者认为加上为妥。——译者注

● 指生成化合物(Ⅰ)和生成化合物(Ⅱ)的两个反应。——译者注

1. 环三亚甲基三亚硝胺

（1）物理性质　环三亚甲基三亚硝胺的比重是1.508。它微溶于水。表22所列为它的溶解度的数值（以每100克溶剂能溶解的克数表示）[82]。

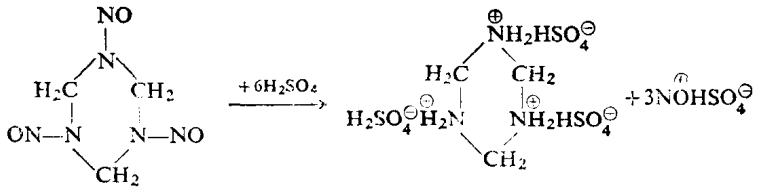
表22

	20℃	40℃	60℃
水	0.2	0.3	0.6
乙　醚	0.8	1.2(34℃)	—
甲　苯	1.4	2.3	4.4
甲　醇	4.3	7.7	18.1
丙　酮	68.5	139.7	254.5

根据资料[83]，将熔融的环三亚甲基三亚硝胺与梯恩梯混合时，可得到一个含58%梯恩梯和42%环三亚甲基三硝胺的低共熔物。此低共熔物在约55℃时熔化。

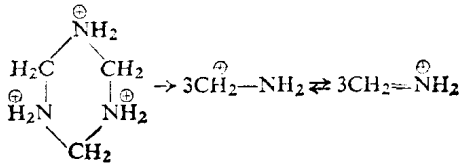
环三亚甲基三硝胺的热化学性质是很有意义的。早在1896年即有人测定了它的生成热（$-\Delta H_f$），并求得其为负值[84]。这个测定结果被研究者本人和其他人后来的工作[85,86]所证明。化合物（Ⅰ）的燃烧热$-\Delta H_v=557.17$千卡/克分子，因此它的生成热是$-\Delta H_f=71.1$千卡/克分子，即108千卡/公斤。求得的爆热是850千卡/公斤[86]。

（2）化学性质　环三亚甲基三亚硝胺（Ⅰ）于室温下在浓硫酸的作用下，爆炸性地分解。低温时，它与硫酸作用水解生成环三亚甲基三胺的硫酸盐（Ⅲ）。



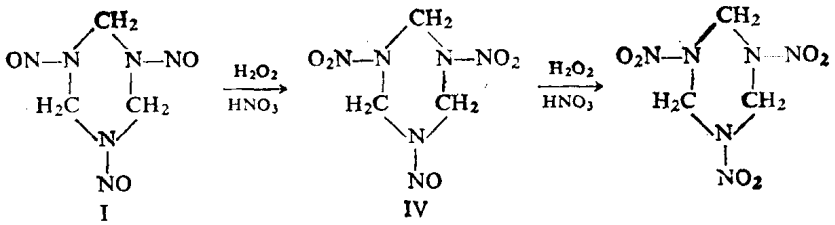
Ⅰ　　Ⅲ

环三亚甲基三胺可进一步分解为希弗碱[87]：



冷时，氢氧化钠可引起环三亚甲基三亚硝胺缓慢分解，热时可引起它迅速分解，并放出甲醛、氮和氨。在沸水中，环三亚甲基三亚硝胺可迅速分解，在室温下的水中则缓慢分解。

氧化环三亚甲基三亚硝胺，导致生成黑索金。可用过氧化氢（30%）的硝酸（99%）溶液做为氧化剂，其用量比是1克分子环三亚甲基三亚硝胺对82克分子硝酸，3克分子过氧化氢和3.7克分子水，氧化温度为-40℃。氧化时，生成中间产物二硝基-亚硝基胺（Ⅳ）[12]：



I　　IV

此反应制得的黑索金的得率是74%。

（3）爆炸性质　根据资料[83]的数据，环三亚甲基三亚硝胺的假密度是0.84。该资料的作者还给出了下述的装药密度和压药压力之间的关系：

压力(公斤/厘米^2)	密度
170	1.10
340	1.23
680	1.37
1020	1.44
1700	1.525
2380	1.57
3000	1.59

在下述条件下，环三亚甲基三亚硝胺可发生完全爆轰：

密度为0.85时	0.30克雷汞起爆
密度为1.20时	0.40克雷汞起爆
密度为1.[illegible]0时	0.50克雷汞起爆
密度为1.57时	2.5克雷汞起爆

根据上述研究者的数据，环三亚甲基三亚硝胺的冲击感度与梯恩梯同级。

在采用5公斤落锤的落锤实验中，环三亚甲基三亚硝胺的冲击感度数值为[88]：

落高(厘米)	20	30	40	50
爆炸%	0	30	67	100

环三亚甲基三亚硝胺的爆热值已在前面给出（第106页）。

环三亚甲基三亚硝胺的铅铸扩张值为125.5（以苦味酸为100）。装药直径为30毫米时的爆速如下：

密度	0.85	1.00	1.20	1.40	1.50	1.57
爆速(米/秒)	5180	5760	6600	7330	7600	7800

密度为1.42的熔铸装药的爆速介于7000～7300米/秒间。

在空气中，环三亚甲基三亚硝胺十分容易着火，并有规则地燃烧。

还有人测定了含58%梯恩梯和42%环三亚甲基三亚硝胺的低共熔物的熔铸装药的爆速，得到的数值约为7000米/秒。

有人曾对环三亚甲基三亚硝胺的安定性做了详细的研究[83]。室温时，实验样品经6年后，无可见的变化。温度升高时，引起明显的分解。在约150℃时开始分解，160℃时放出氮氧化物。快速加热时，在300℃时立即发生分解㊀，200℃时经2分钟后发生分解㊁。

㊀㊁ 此二处原文均为“分解”，但似应为“爆炸”。——译者注

环三亚甲基三亚硝胺对酸的作用特别敏感。例如它与苦味酸混合，在 60 ℃加热 2 小时后，发生激烈分解，而在 100℃加热 10～15 分钟即发生分解。环三亚甲基三亚硝胺与梯恩梯的混合物于 85℃时分解。

熔融的环三亚甲基三亚硝胺可与金属铁、铜和铝反应。尽管环三亚甲基三亚硝胺是一个猛烈的炸药，且冲击感度很低，但由于它的安定性低，甚至在微量的含酸物质存在下也会发生反应，故实际应用它的希望甚小。

2. 二亚硝基五亚甲基四胺

二亚硝基五亚甲基四胺（Ⅰ）被用做发泡剂，用于制造多孔塑料和橡胶。

参 考 文 献

1. F. LENZE, according to H. KAST, *Spreng- u. Zündstoffe*, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1921.
2. G. F. HENNING, Ger. Pat. 104280 (1899).
3. G. F. HENNING, Ger. Pat. 298412, 298539, 299028 (1916).
4. G. C. V. HERZ, Brit. Pat. 145793 (1921); U.S. Pat. 1402693 (1922).
5. G. C. HALE, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 2754 (1925).
6. P. TERPSTRA, *Z. Krist.* 64, 150 (1924).
7. R. HULTGREN, *J. Chem. Phys.* **4**, 84 (1936).
8. G. EDWARDS, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 152 (1953).
9. A. MAJRICH, *Mém. artill. franç.* **14**, 127 (1935).
10. T. URBAŃSKI and B. KWIATKOWSKI, *Roczniki Chem.* **13**, 585 (1933).
11. T. URBAŃSKI and I. RABEK-GAWROŃSKA, *Roczniki Chem.* 14, 239 (1934).
12. F. J. BROCKMANN, D. C. DOWNING and G. F. WRIGHT, *Can. J. Research* **27 B**, 469 (1949).
13. M. DELÉPINE, *Bull. soc. chim. France* [4], **9**, 1025 (1911).
14. E. VERNAZZA, *Atti reale accad. sci. Torino* **70**, I, 404 (1934/35).
15. J. ŠIMEČEK, *Chem. Listy* 51, 1323, 1699 (1957); *XVI Congrès International de la Chimie Pure et Appliquée* II, p. 310, Paris, 1957.
16. F. SOMLO, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **35**, 175 (1940).
17. S. EPSTEIN and C. A. WINKLER, *Can. J. Chem.* **29**, 731 (1951).
18. W. H. JONES, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 829 (1954).
19. M. AVOGADRO, *Mém. artill. franç.* **10**, 875 (1931).
20. T. URBAŃSKI and J. PILLICH, *Wiad. Techn. Uzbr.* 43, 79 (1939).
21. M. TONEGUTTI, *Chimica e industria* **17**, 517 (1935).
22. A. HAID, F. BECKER and P. DITTMAR, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **30**, 66, 105 (1935).
23. A. J. B. ROBERTSON, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 85 (1949).
24. T. URBAŃSKI and W. KRAWCZYK, *Wiad. Techn. Uzbr.* 45, 490 (1939).
25. F. TABOUIS, M. ORTIGUES and P. AUBERTEIN, *Mém. poudres* 33, 59 (1951).
26. T. URBAŃSKI and W. MALENDOWICZ, *Roczniki Chem.* 18, 856 (1938).
27. M. TONEGUTTI, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* 32, 93 (1947).
28. L. MÉDARD, *XXVII Congrès Chimie Industr., Brussel, Chimie et industrie, No. spécial*, **81** (1954).
29. A. YA. APIN and YU. A. LEBEDEV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **114**, 819 (1957).
30. T. URBAŃSKI, *Przemysł chem.* **20**, 117, 179 (1936); *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **33**, 41, 62 (1938).
31. H. KAST, *Angew. Chem.* **35**, 72 (1923).
32. T. URBAŃSKI and T. GALAS, *Compt. rend.* **209**, 558 (1939).
33. P. LAFFITTE and A. PARISOT, *Compt. rend.* 203, 1516 (1936).
34. M. A. COOK, *The Science of High Explosives*, Reinhold, New York, 1958.
35. A. IZZO, *Riv. artiglieria e genio* 373 (1932).
36. K. K. ANDREYEV, *Thermal Decomposition and Burning of Explosives* (in Russian), Gosenergoizdat, Moskva-Leningrad, 1957.
37. Poudreries réunies de Belgique, Soc. An., Belgian Pat. 488943 (1949).
38. Technical Report P.B. 925, General Summary of Explosive Plants, D.A.G. Krümmel, Düneberg, Christianstadt, U.S. Dept. of Commerce, Washington, 1945; Technical Report P.B. 262, RDX Manufacture in Germany, U.S. Dept. of Commerce, Washington, 1945; W. DE C. CRATER, *Ind. Eng. Chem.* 40, 1627 (1948).
39. A. H. LAMBERTON, *Quart. Rev.* **5**, 75 (1951).
40. G. F. WRIGHT, *Gilman's Organic Chemistry*, Vol. IV, p. 983, J. Wiley, New York, 1953.
41. E. L. HIRST, A. CARRUTHERS, W. J. DUNNING, J. K. N. JONES, H. D. SPRINGALL *et al.*, unpublished, according to A. H. LAMBERTON [39].

42. A. H. VROOM and C. A. WINKLER, *Can. J. Research* **28 B**, 701 (1950).
43. G. S. MYERS and G. F. WRIGHT, *Can. J. Research* **27 B**, 489 (1949).
44. W. J. CHUTE, D. C. DOWNING, A. F. MCKAY, G. S. MYERS and G. F. WRIGHT, *Can. J. Research* **27 B**, 218 (1949).
45. K. SINGH, *J. Sci. Ind. Research (India)* **A 15**, 450 (1956).
46. L. BERMAN, R. H. MEEN and G. F. WRIGHT, *Can. J. Research* **29 B**, 767 (1951).
47. W. J. CHUTE, A. F. MCKAY, R. H. MEEN, G. S. MYERS and G. F WRIGHT, *Can. J. Research* **27 B**, 503 (1949).
48. K, W. DUNNING and W. J. DUNNING, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2920, 2925, 2928.
49. P. P. KARPUKHIN and W. N. CHETYRKIN, *Trudy Kharkovsk. Khim.-Technol. Inst. Kirova* **4**, 143 (1944); *Chem. Abstr.* **42**, 5918 (1948).
50. W. J. DUNNING, B. MILLARD and C. W. NUTT, *J. Chem. Soc.* 1952, 1264.
51. V. GILPIN and C. A. WINKLER, *Can. J. Research* **30 B**, 743 (1952).
52. M. KIRSCH and C. A. WINKLER, *Can. J. Research* **28 B**, 715 (1950).
53. T. URBAŃSKI, unpublished (1936).
54. F. GROTTANELLI, *Chimica e industria* **20**, **801 (1938).**
55. W. H. SIMMONS, A. FORSTER and R. C. BOWDEN, *Ind. Chemist* **24**, 530, 593 (1948).
56. T. URBAŃSKI and K. SZYC-LEWAŃSKA, *Bull. Acad. Polon. Sci., sér. chim.* **6**, 165 (1958).
57. W. P. BINNIE, H. L. COHEN and G. F. WRIGHT, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4457 (1950).
58. R. W. SCHIESSLER and J. H. ROSS, Brit. Pat. 595354 (1947); U.S. Pat. 2434230 (1948).
59. E. ARISTOFF, J. A. GRAHAM, R. H. MEEN, G. S. MYERS and G. F. WRIGHT, *Can. J. Research* **27 B**, 520 (1949).
60. A. GILLIES, H. L. WILLIAMS and C. A. WINKLER, *Can. J. Chem.* **29**, 377 (1951).
61. Technical Report P.B. 4272, Hexogen Manufacture in Bobingen, U.S. Dept. of Commerce, Washington, 1945; CIOS XXXII 8, G.m.b.H. zur Verwertung Chemischer Erzeugnisse, Fabrik Bobingen.
62. W. E. BACHMANN and J. C. SHEEHAN, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1842 (1949).
63. W. E. BACHMANN, W. J. HORTON, E. L. JENNER, N. W. MACNAUGHTON and C. E. MAXWELL, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3132 (1950).
64. W. E. BACHMANN, W. J. HORTON, E. L. JENNER, N. W. MACNAUGHTON and L. B. SCOTT, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2769 (1951); W. E. BACHMANN and E. L. JENNER, *ibid.* **73**, 2773 (1951); W. E. BACHMANN, E. L. JENNER and L. B. SCOTT, *ibid.* **73**, 2775 (1951).
65. R. C. BRIAN, F. CHAPMAN, A. H. LAMBERTON, C. LINDLEY, P. G. OWSTON, J. C. SPEAKMAN and D. WOODCOCK, *Chemistry & Industry* 223 (1949).
66. F. CHAPMAN, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1631; F. CHAPMAN, P. G. OWSTON and D. WOODCOCK, *ibid.* **1949**, 1647.
67. e.g. E. E. ROBERTS, unpublished.
68. R. A. MARCUS and C. A. WINKLER, *Can. J. Chem.* **31**, 602 (1953).
69. W. C. MCCRONE, *Anal. Chem.* **22**, 1225 (1950).
70. M. BEDARD, H. HUBER, J. L. MEYERS and G. F. WRIGHT, *Can. J. Chem.* **40**, 2278 (1962).
71. W. H. RINKENBACH in *Kirk & Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* **6**, 41, Interscience, New York, 1951.
72. S. EPSTEIN and C. A. WINKLER, *Can. J. Chem.* **30**, 734 (1952).
73. J. CASON (and F. C. WHITMORE), *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 495 (**1947**).
74. E. ATKINSON and F. C. WHITMORE, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, **4443 (1951).**
75. F. MAYER, *Ber.* **21**, 2883 (1888).
76. P. DUDEN and M. SCHARFF, *Ann.* **288**, 218 (1895).
77. W. E. BACHMANN and N. C. DENO, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2777 (**1951**).
78. P. AUBERTEIN, *Mém. poudres* **33**, 227 (1951).
79. H. FICHEROULLE and A. KOVACHE, *Mém. poudres* **33**, 241 (1951).
80. P. GRIESS and G. HARROW, *Ber.* **21**, 2737 (1888).
81. R. CAMBIER and A. BROCHET, *Compt. rend.* **120**, 105 (**1895**).
82. J. ŠIMEČEK and Z. DOLEŽEL, in T. URBAŃSKI, *Chemie a Technologie Výbusin*, Vol. III, p. 98, SNTL, Praha, 1959.
83. L. MÉDARD and M. DUTOUR, *Mém. poudres* **37**, **19 (1955).**
84. M. DELÉPINE, *Bull. soc. chim. France* [3], **15**, 1202 (1896).
85. M. DELÉPINE and M. BADOCHE, *Compt. rend.* **214**, 777 (**1942**).
86. L. MÉDARD and M. THOMAS, *Mém. poudres* **31**, 173 (1949).
87. J. ŠIMEČEK, *Chem. Listy* **51**, 1323, 1699 (**1957**).
88. J. ŠIMEČEK and ŠRAMEK, in T. URBAŃSKI, *Chemie a Technologie Výbusin*, Vol. III, p. 101, SNTL, Praha, 1959.

第二篇 起 爆 药

第一章 概 论

最早提及炸药的是十七世纪上半叶炼金家的著作。例如文献〔1〕描述过的“爆金”，就是将氧化金溶于氨水所生成的爆炸性络盐。当时，人们普遍知道，“爆金”被加热或与火焰直接接触时易发生爆炸。

根据资料〔2〕的说法，荷兰人范·多别尔(Van Drebbel)是研究雷汞和“爆金”的第一个化学家（1630年)。在1690年出版的“Laboratorinm Chymicum”一书中，最先叙述了雷汞的实验室制法[3]。在1799～1800年，又有人重新提到了雷汞[4]。现代化学得到发展以前，没有进一步发现其他起爆药。

通常认为用以引燃火药的击发药是弗尔赛思(Forsyth)发明的[5]。1805年，他采用过由氯酸钾和可燃物的混合物制成的粒状药，这种药用蜡层包覆，以使它较为安全而便于处理。虽然如此，因为这种混合物对摩擦十分敏感，故仍然是危险的。第一批火帽发明于十九世纪初，在这些火帽中，发火药（击发药）密封在一个黄铜或铜制的盂中，它已不能考查出明确的发明者。现在只知道，有关这个发明的文献，是以几个化学家的名义于1815年发表的[5]。

雷汞第一次用于火帽，是在1823年[6]。

1831年前，曾采用装填黑火药的稻草管或火绳（一种用火药溶液饱和了的绳子●）引爆猛炸药。由于这类引火物的燃烧速度很不规则，因而常由于猛炸药过早爆炸而导致大量事故。1831年发明了缓燃（安全）导火索，这种导火索具有一个用黑火药装填的药芯，芯外包有一层黄麻织物。

大约在1860年，诺贝尔开始采用一种末端带有一个装填黑火药的小盒的导火索[8]，此导火索能产生较强烈的发火，能引起硝化甘油的爆轰。后来，诺贝尔用帽管壳代替了小盒，并最后用延长帽管壳的长度和大大增加雷汞药量的方法发明了雷管[9]。在俄罗斯，有人也有类似的发明[10]。

雷汞是最早为人们知道的并易于生产的起爆药，现在它仍被采用。但由于汞的缺乏，引起人们进行了寻求代用物的尝试工作，其中特别注意用其他金属代替汞。由于一些研究者的努力[5]，在这方面取得了一些成功。1892年，开始采用重金属的叠氮化物做为起爆药。

起爆药是一类对机械撞击作用很敏感，与火焰或电火花直接接触时易于发火的物质。因此，制造起爆药时要特别小心。起爆药用水洗涤后送往干燥器中时，危险性最大。在干燥以后的各工序中，必须采取一切可能的安全措施并严格遵守。

● 系指在火药溶液（例如硝酸钾溶液或硝酸铅溶液）中浸渍过的大麻绳或黄麻绳。——译者注

所有的操作必须在与工房邻近的另一间操作室中进行，至少也应在坚固的防护壁或装甲屏蔽后进行，而通过视镜或电视进行观察。称量和装注起爆药等操作，也应在屏蔽后面进行。

用于干燥、磨细、筛选、称量和混合起爆药的设备，必须设计得将使磨擦减少至最低限度，而一些动力设备则应安装在单独的隔离工房内。

在这样的设备[●]中，由于晶粒本身的互相摩擦和晶粒与设备各部件的互相摩擦，甚至干燥时晶粒与空气的互相摩擦，特别易于发生静电的积累。因此，设备的所有部件均应接地。如果这些设备部件系用不导电的材料（例如塑料、硬橡胶、胶木或皮革）制成，则这些材料应含有导电物质（例如石墨或铝粉），以有助于消除所产生的静电。

如果不遵守所有设备部件都必须接地的规则，就会发生静电积累，在这种情况下，只要一旦产生一个电火花，就可将起爆药引燃或爆炸。某些起爆药，例如斯蒂芬酸铅，特别易于被电火花引燃。

存有起爆药的任何建筑物，还要求用导电材料铺设地面。为了使摩擦减少至最低限度，地面材料应当是软质的。例如，可采用具有接地金属带的含铝粉或石墨的聚氯乙烯或橡胶。导电地面有助于静电的消散和排除由于操作人员本身静电积累而可能产生的危险。根据资料〔11〕的数据，一个在绝缘地面（例如铺有羊毛地毯的地面）行走的人，由于静电积累而产生的电压可达14000伏。很显然，这种带电的人靠近接地设备时，能够产生可引燃敏感起爆药的火花。

干燥易于引起静电的积累，而适当的润湿大气可增加它的导电性，从而能减少处理起爆药时的危险。

较近的技术文献讨论了最大限度地减少甚至防止静电积累的新方法，即采用含有放射性元素的盐使进入工房的空气电离。

销毁带入废液和洗涤水中的所有爆炸物质，也是很重要的。

这些废液和洗涤水中的爆炸物质可以沉降并随后沉淀出来。应当用化学方法使其分解。例如，雷汞用硫代硫酸钠溶液分解，叠氮化铅用稀硝酸加亚硝酸钠分解。

参 考 文 献

1. BASILIUS VALENTINUS, according to FELDHAUS, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **4**, 258 (1909)
2. S. J. V. ROMOCKI, *Geschichte der Sprengstoffchemie*, Bd. I, Oppenheim (Schmidt), Berlin 1895.
3. KUNKEL, *Laboratorium Chymicum*, Hamburg, 1690.
4. HOWARD, *Phil. Trans.* **90**, I, 204 (1800).
5. According to H. KAST, *Spreng- u. Zündstoffe*, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1921.
6. WRIGHT, *Phil. Mag.* **62**, 203 (1823).
7. BICKFORD, Brit. Pat. 1659 (1831).
8. A. NOBEL, Brit. Pat. 2359 (1863); 1813 (1864).
9. A. NOBEL, Brit. Pat. 1345 (1867).
10. According to A. G. GORST, *Porokha i vzryvchatye veshchestva*, Oborongiz, Moskva, 1957.
11. H. FREYTAG, *Raumexplosionen durch statische Elektrizität*, Verlag Chemie, Berlin, 1938.

● 指干燥、磨细、筛选、称量和混合起爆药的设备。——译者注

第二章　雷酸及其盐

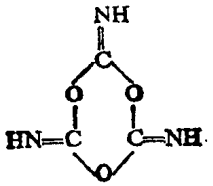
§2-1 雷　　酸

雷酸 C≒NOH 是一个剧毒的气态物质，具有类似于氰化氢的气味。雷酸是具有相同实验式 HCNO 的其他酸的同分异构物。这些酸中主要是氰酸 HCNO。只能得到氰酸的盐，游离的氰酸是不稳定的。无机酸作用于氰酸盐，导致放出氰酸，但它随即水解生成二氧化碳和氨：

$$NaCNO+HCl\longrightarrow HCNO+NaCl$$

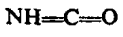
$$HCNO+H_2O\longrightarrow CO_2+NH_3$$

在非水介质中用有机酸（如乙二酸）处理氰酸盐，例如将有机酸与氰酸盐在一起研磨，不会引起氰酸分解，但生成三聚物——三聚异氰酸，它具有三聚甲醛衍生物的结构式（Ⅰ）：



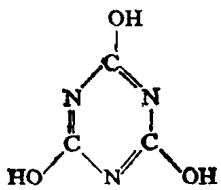
Ⅰ

蒸馏时，三聚异氰酸解聚，在 0℃时生成异氰酸，异氰酸是具有结构（Ⅱ）的稳定的液体：

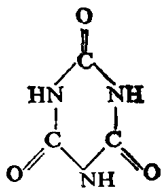


Ⅱ

异氰酸的盐也以三聚物——三聚氰酸（Ⅲ）的形式存在，将异氰酸盐与醋酸共热，生成三聚氰酸。三聚氰酸的酯加热时异构化，转变成异三聚氰酸（Ⅳ）的酯：



Ⅲ

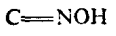


Ⅳ

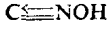
游离酸——异氰酸的三聚物——大概也具有（Ⅳ）的结构。三聚氰酸作为起爆药（例如三叠氮三聚氰，第 159 页）的原料具有一定的重要性。

雷酸盐基本上不同于异氰酸盐和异氰酸三聚物的盐。

最初认为雷酸的结构式如（Ⅴ），当时以为它是碳酰肟[7]；较晚近的见解认为雷酸的结构式如（$Ⅴ_a$）：



Ⅴ



$Ⅴ_a$

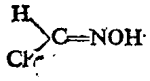
雷酸盐离子的线性结构

$$\overset{\ominus}{C}\equiv\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{O} \quad 或 \quad C\equiv N-\overset{\ominus}{O}$$

晚近已被某些雷酸盐的光谱研究所证明。

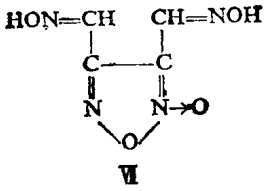
经过对雷酸的汞盐、银盐和铅盐[1]及对雷酸的钠盐和钾盐[2]的红外光谱的研究后得出，O—N—C 原子团非对称振动和对称振动的特征是分别具有频率为 2147 厘米$^{-1}$和 1225 厘米$^{-1}$的吸收峰。O—N—C 原子团弯曲振动吸收峰的频率是 1181 厘米$^{-1}$[1]。资料〔2〕的作者还发现，雷酸盐热分解时，能生成瞬时异构化离子$^{\ominus}N\equiv C-O$。

游离的雷酸有如不饱和化合物，在 0°C时能与氯化氢加成，生成结晶的氯甲醛肟(Ⅵ)(这点也能证明雷酸的上述结构)：



Ⅵ

同时还生成一定量的结晶异四聚氰酸，此物质没有爆炸性能。资料〔3〕认为它具有二甲醛肟基代氧化呋咱[1]的结构（Ⅶ)：



Ⅶ

氯甲醛肟水解生成甲酸和羟胺[2]：

$$\begin{matrix}H\\ \\ Cl\end{matrix}\!\!>\!C=NOH+2H_2O\longrightarrow HCl+HCOOH+NH_2OH$$

雷酸在水中煮沸时发生聚合，大概生成化合物（Ⅶ）和（Ⅷ）的混合物[3]。

因此，雷酸 C═N—OH（或 C≡N—OH)[4] 被认为是类似于氰化氢 C═N—H（或 C≡N—H）的一种物质。这点也可由雷酸易于与类似亚铁氰化钠的亚铁雷酸钠 $Na_4Fe(CNO)_6\cdot 18H_2O$ 生成络合物而得到证明。

必须强调，雷酸与氰化氢是很类似的。液态氰化氢（沸点＋26°C）具有爆炸性能，这是因为氰化氢如同乙炔，是一个强烈吸热化合物。氰化氢的爆炸分解，理论上按下式进行：

$$HCN\longrightarrow C+\frac{1}{2}N_2+\frac{1}{2}H_2$$

此反应的放热量为 1017 千卡/公斤，放出的气体体积 V_0 为 830 升/公斤，爆温为 2250°C。

---

[1] 呋咱也叫呋二唑或恶二唑，学名是 1，2，5，-氧二氮杂茂。——译者注

[2] 根据前后文联系，已将此句位置更动。——译者注

[3] 译者认为原文此句有误，已将其改译如此。——译者注

[4] 此结构式原文误为 C≡N—H。——译者注

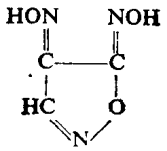
这些数值首先为资料〔4〕所报导。

有人证明，液态氰化氢能用雷管引爆。

值得提请人们注意下述事实：某些重金属氰化物，例如氰化汞，对摩擦和冲击很敏感，并能引爆液态氰化氢。

液态氰化氢或固态氰化氢（熔点－14℃）还能聚合，此聚合是一强烈的放热反应，此时由于局部过热，可能引起表面爆炸。局部过热也可能引起真正的爆炸，特别是在有某些重金属氰化物存在时。

雷酸的不饱和性使它具有聚合的倾向。有人认为，雷汞制造时产生的棕色杂质，就是由聚合物组成的。雷酸的聚合能力也可由三聚异氰酸（Ⅰ）的形成得到证实。已经证明，雷酸的乙醚溶液在放置时能转变成偏异三聚氰酸（Ⅷ）：



VIII

§2-2 雷　　汞

雷汞 $(C{\equiv}NO)_2Hg$ 是一种最重要的起爆药。用乙醇处理硝酸汞的硝酸溶液，即可很简单的制得雷汞。在炼金学家的著作中就叙述过雷汞的制法。制备雷汞的反应和该反应的产物，曾经为若干化学家所研究[6]。在1823年，发表了一个雷汞的化学元素组成的报告。在1894年文献〔7〕提出雷酸是碳酰肟以前，人们对雷汞的结构一无所知。随后有人以雷酸钠为例提出雷酸是碳酰肟的看法[8]。如上（第112页）所述，晚近的研究改变了这些看法。生成雷汞的反应机理曾为资料〔9〕所报导。资料〔10〕对雷汞的性质和它的制造工艺进行了详细的阐述。

硝酸汞、硝酸和乙醇间发生的导致生成雷汞的反应，系如下进行：

① 乙醇氧化为乙醛

$$C_2H_5OH+HNO_3\longrightarrow CH_3CHO+HNO_2+H_2O$$

② 乙醛硝化● 为亚硝基乙醛

$$CH_3CHO+HNO_2\longrightarrow NO{-}CH_2CHO+H_2O$$

③ 亚硝基乙醛异构化成异亚硝基乙醛

$$ON{-}CH_2CHO\longrightarrow HON{=}CH{-}CHO$$

④ 异亚硝基乙醛氧化为相应的酸（异亚硝基乙酸）

$$HON{=}CH{-}CHO\longrightarrow HON{=}CH{-}COOH$$

⑤ 异亚硝基乙酸硝化为硝基异亚硝基乙酸

$$HON{=}CH{-}COOH+HNO_3\longrightarrow HON{=}\overset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{C}}{-}COOH+H_2O$$

● 严格说应当是亚硝化。——译者注

⑥ 硝基异亚硝基乙酸脱出羧基变为甲硝肟酸

$$HON{=}C(NO_2){-}COOH \longrightarrow HON{=}CH{-}NO_2 + CO_2$$

⑦ 甲硝肟酸分解为雷酸和亚硝酸

$$HON{=}CH{-}NO_2 \longrightarrow C{\equiv}NOH + HNO_2$$

⑧ 生成雷汞

$$2C{\equiv}NOH^{\ominus} + Hg(NO_3)_2 \longrightarrow (C{\equiv}NO)_2Hg + 2HNO_3$$

反应产生挥发性副产物：硝酸乙酯，亚硝酸乙酯和乙酸，NO，NO_2 和 CO_2。

由 100 份汞可制得 142 份雷汞。由于氧化产生的大量乙二酸留在反应液中，因此粗制雷汞应用蒸馏水洗涤。

除了这个在实际上广泛采用的制造雷汞的基本方法外，还有一些其他的方法。有人认为[11]，在少量硝酸钠存在下，用丙二酸浓水溶液处理汞的硝酸溶液（硝酸过量）也能形成雷汞。反应的结果使温度大大升高，放出 CO_2 和沉淀出雷酸盐[12]。

资料〔7〕指出，硝基甲烷的汞盐（以 $HgCl_2$ 作用于硝基甲烷的钠盐制得）与稀盐酸共沸时，分解产生雷汞。大概发生如下的反应：

$$(CH_2{=}NOO)_2Hg \longrightarrow (C{\equiv}NO)_2Hg + 2H_2O$$

2-2-1 物 理 性 质

雷汞是八面体结晶，属于斜方晶系，其晶轴间的比例是 a:b:c=0.712:1:1.353[3]。纯雷汞是白色带光泽的针状结晶。

工业雷汞可以是灰色、淡棕色或白色，雷汞的颜色取决于它的制造方法。雷汞不同颜色的原因已成为很多研究者的研究题目。将一定量的盐酸或硝酸铜或氯化铜加入反应混合物中时，生成白雷汞。采用纯的试剂而不加入上述添加剂时，生成淡灰或淡棕色雷汞。灰雷汞通常由很规则的结晶组成（图 28），而白雷汞的结晶较不规则（图 29），这是由于白雷汞中存在氯化汞或铜盐（如果反应时是加入铜的话）杂质所致。

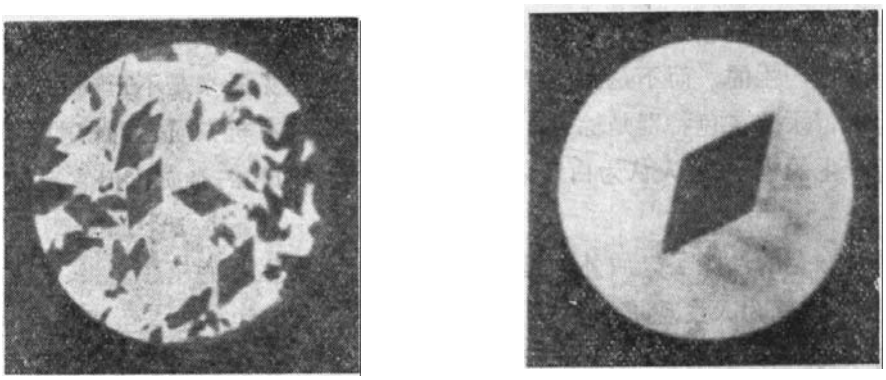


图28 灰雷汞结晶[17]

雷汞的灰色或棕色一般在整个结晶中都是均一的，不过有时也有这样的情况：颜色只

⊖ 在本书中，雷酸的结构式有时写成C=NOH，有时写成C≡NOH，还有时写成C≡NOH，译者均未加改动。——译者注

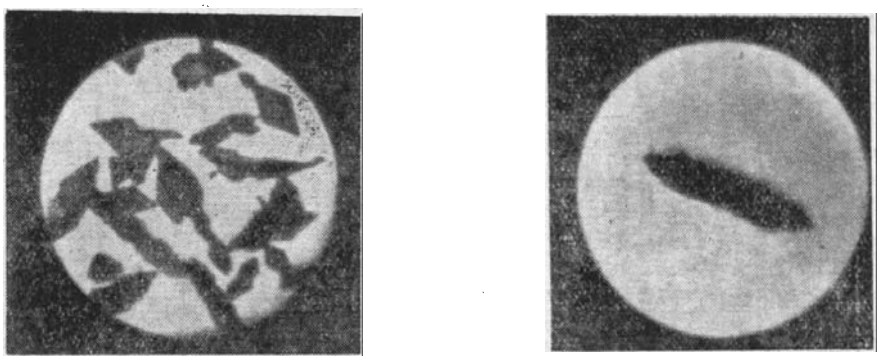


图29　白雷汞结晶[17]

局限于一定的地方，仅将结晶的端边污染或染色。

有人发现[14]，灰雷汞是最纯的，含有99.7～99.9%的雷汞，溶于盐酸中。不溶的残渣主要由氯化亚汞组成，这大概是由原料中的杂质衍生而成的。

白雷汞含有99.3～99.4%的纯雷汞，其不溶残渣也主要由氯化亚汞组成，但也含有一些在氨的作用下能变黑的物质，因此白雷汞的纯度比灰雷汞低。反应混合物中加入的盐酸越多，雷汞中氯化汞的含量越高。

人们最初认为灰雷汞是被金属汞所污染的，因为它溶于某些溶剂中时，得到金属汞的残渣。但后来有人指出[10]，白雷汞和灰雷汞都能产生这种残渣，组成不溶于氨水和氰化钾溶液或吡啶中的残渣的金属汞，并不存在于雷汞结晶中，而是由于雷汞与溶剂反应，发生分解所形成的。因此，认为灰雷汞结晶中存在汞而使雷汞成灰色的观点不能认为是被证实了的，尽管若干研究者仍然这样认为[16]。事实上，在稀水溶液中进行反应，可以制得为汞严重染污了的深灰雷汞。这时生成雷汞时伴随有硝酸汞被还原为金属汞。采用不足量的硝酸或者过低的反应温度，也能得到同样的效果。这种被汞污染了的雷汞不能使用，因为汞将与帽管的金属壳体发生作用生成汞齐，引起帽管的腐蚀，并可能由于汞齐和雷汞发生反应而生成雷铜。制造雷汞的反应过程也可以影响产品的颜色。根据资料[16]，在反应中用乙醛代替乙醇，可以制得白色产品。

在所有上述实验的基础上，资料[17]发表了下述意见：雷汞的不同颜色是由于结晶形状和大小不同所产生的，而不是由于杂质所致。但这个意见看来是不正确的。似乎所有的原因都认为，雷汞的灰色特别是棕色，是由于雷汞中存在有机杂质，即雷酸聚合生成的树脂化产物所产生的[18]。有人认为白雷汞也含有与灰雷汞同样的杂质，但它系以伪装的形式存在。

影响雷汞颜色的，除了杂质外，是雷汞中还可能含有微量的乙二酸汞，乙二酸汞的存在是早在1856年就为人发现了的[10]。在制造雷汞时，乙二酸总是会生成的，它是氧化反应产生的副产物。有人认为，如反应混合物中存在盐酸，生成的乙二酸量较大。

还有些人发现，硝酸汞也可能是雷汞的一种杂质[20]。

根据不同的研究者的数据，雷汞的比重是：

4.42[21]

4.394（氰化钾水溶液中重结晶出的产品）[10]

4.307（氨水中重结晶出的产品）[18]

根据资料[22]的数据，重结晶产品比粗制品的比重为低，前者为 4.32，后者为 4.40。

松散装注的雷汞的假密度在很大程度上取决于结晶的形状和大小。根据各研究者的数据，其值可在 1.22 至 1.60 间变化。细结晶产品的假密度较低，粗结晶产品的假密度则较高。采用容积计量雷汞装填帽管时，这些密度值的差别是很重要的。在雷管中，雷汞的密度通常高至 2.5。

雷汞在水中的溶解度甚低。100 毫升水中溶解的雷汞量是[23]：

温度	溶解量（克）
12℃	0.07
49℃	0.176
100℃	0.8●

从水中结晶出的雷汞是黄色产品，含有$\frac{1}{2}$个分子的结晶水[19]。最初认为雷汞的黄色是由于其中存在有雷汞水解生成的氧化汞所引起，现在认为这种颜色是由于生成了一些尚未完全阐明的产物，同时也部分地由于雷汞中含有偏异三聚氰酸的汞盐（第 114 页）所致。雷汞进一步在水中沸腾，能相当强烈地水解。

雷汞在乙醇中比在水中稍较易溶解。雷汞最好的溶剂是氨水。30～35℃时，浓氨水能溶解四倍量的雷汞，但在 60℃时，雷汞在氨水中发生分解，生成脲和胍。采用蒸发出氨、用水冲稀氨溶液或在冷却时用酸（例如醋酸）酸化氨溶液的方法，能使雷汞从氨溶液中结晶析出。雷汞也溶于用氨饱和的丙酮中。

浓氨水与乙醇及水的混合物，是雷汞的良好溶剂[13]。根据资料[24]的数据，当该混合物中三组份的体积比为 2:1:1 时，雷汞在其中的溶解度最大。

雷汞能溶于氰化钾水溶液中，并形成络盐[25,26]。有人认为，用稀硝酸处理雷汞的氰化钾水溶液，能使雷汞很好沉淀。例如，将 12 克雷汞溶于 6 克氰化钾与 30 毫升水形成的溶液中，再用水冲稀至 100 毫升，然后用 50 毫升稀硝酸（由 10 毫升比重为 1.40 的硝酸，用水冲稀至 50 毫升所得）小心处理，雷汞即重结晶析出。

吡啶也是雷汞的良好溶剂。14.5 克雷汞可溶于 100 毫升● 温和加热的吡啶中。将此溶液倾入水中，雷汞可重新析出。此时析出大粒结晶，这是一种雷汞与吡啶的加成化合物。此化合物在干燥时失去吡啶。

雷汞还溶于多种其他盐的溶液中，但在其中的某些盐（例如碘化钾和硫代硫酸钠）的溶液中，雷汞迅速分解。

乙醇胺或乙醇胺的氨水溶液也是雷汞的优良溶剂[27]。将此溶液用水稀释或酸化，可析出高纯度的雷汞，此雷汞适于进一步使用。

雷汞结晶不像叠氮化铅结晶那样硬[28]。

雷汞的比热是[29]：

110℃	0.119卡/克
125℃	0.120卡/克

● 此处原文误为 8。——译者注

● 此处原文误为 1 克。——译者注

雷汞的导热系数是0.00029[30]。

2-2-2 化学性质

如以前所指出的，雷汞在水中被加热时发生水解；在沸水中，雷汞很快水解。资料[31]曾指出，雷汞在加压下与水共热，分解为金属汞。雷汞在氨水、氰化钾水溶液或吡啶中加热或于室温下长期放置，也发生明显的分解。因此，重结晶精制雷汞时，必须特别小心，溶解和沉淀的温度都要尽可能的低，而且溶解以后，应当以尽快的速度进行沉淀。

雷汞浸于氰化钾水溶液中14天后，再往溶液中加入硝酸也不能析出雷汞。

此溶液在沸腾时产生紫色。溶于氨水中的雷汞，甚至经过12小时即分解。煮沸雷汞的吡啶溶液，可使雷汞完全分解。

雷汞对稀酸特别是对稀硝酸的作用比较稳定，但浓酸能引起雷汞分解。例如，在浓硝酸的作用下，雷汞分解生成NO、CO、醋酸和硝酸汞。在浓盐酸的作用下，雷汞分解放出游离的雷酸（具有类似氰化氢的气味）及其他分解产物：盐酸羟胺，甲酸和氯化汞[32,33]。直接与浓硫酸接触时，雷汞发生爆炸。

强碱易于分解雷汞。雷汞与苯胺共热，导致生成苯基脲、二苯基胍和金属汞[34]。

雷汞用苯肼处理，还原为游离汞。此时苯肼的颜色由橄榄色，灰色（汞析出的瞬间）变至红棕色。加入乙醇和稀硫酸几小时后，出现紫红色[35]。这个反应可做为雷汞的定性检验。

雷汞与硫化铵作用，迅速分解并生成硫化汞。雷汞溶于硫代硫酸钠溶液中，按下式反应：

$$(CNO)_2Hg+2Na_2S_2O_3+2H_2O=HgS_4O_6+(CN)_2+4NaOH$$

这个反应可用于雷酸盐的定量测定，此时系反滴定生成的氢氧化钠。此反应也用于破坏雷酸盐残渣和废药。雷汞中的杂质（乙二酸盐和硝酸盐）不溶于硫代硫酸钠溶液中。

（1）雷汞与金属的反应　雷汞与含有金属悬浮物的水共沸时，对大多数金属（如铝、锌、铜），都能生成它们的雷酸盐并沉淀出汞。除了镍之外，反应在室温下即可发生。对其他金属，它们的反应能力按下述排列次序递增：银，锡，铋，镉，铁，铅，铜，锌，黄铜，铝。雷汞与铝的反应，仅需经几小时即产生大量Al_2O_3。

雷汞在潮湿大气中与金属保持接触时也能发生上述同样的反应。雷汞与铝接触时，仅需经过四天，在铝表面即产生白霜。铁和黄铜经六天后，锌和铅经十四天后，即被雷汞稍微腐蚀。其余的金属（即铜、镉、锡及银）在28天后也不发生变化[36]。

（2）雷汞在高温下的化学安定性和性能　即使在50℃下，雷汞也发生明显的热分解。有人得出，工业雷汞样品在干燥大气中于50～60℃下贮存六个月，失重3.6%，而在潮湿大气中，失重7.6%。但经过重结晶的样品具有较高的安定性，在上述同样条件下，仅失重0.2～0.5%[37]。

在75℃下加热雷汞，引起它明显分解。根据资料[38]的数据，在最初十天内，失重不大（约0.12%），但随后分解速度开始增长。46天后，失重达8%。分解曲线（图30）的形状清楚地表示出分解速度的增长情况。雷汞的分解曲线与其他起爆药（如叠氮化铅、叠氮化银、斯蒂芬酸铅和特屈拉辛）的分解曲线相比，是不好的。

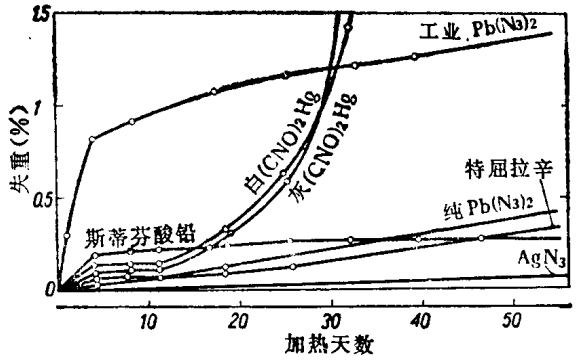


图30　在75℃下雷汞和其他起爆药分解速度的比较[58]

经研究发现[39]，0.5克雷汞样品在90～95℃下加热时，雷汞发生部分分解，加热35～40小时后生成具有弱爆炸性的物质，而加热75～100小时后，生成一种可燃能力颇低的棕黄色粉末。

有人研究了白雷汞及灰雷汞在减压下于90℃时加热所发生的变化[40]。加热100小时后，生成一种无爆炸性的棕黄色物质，此物质仍保持雷汞最初的晶型。研究者称这种物质为焦雷汞，它与雷汞不同，汞含量较高（76.4%），其实验式为 $Hg_4C_5O_5N_7$，不溶于氨水和吡啶。

有机酸（如甲酸、醋酸和乙二酸）的水溶液能分解雷汞，生成相应的汞盐。而稀无机酸的作用使雷汞分解生成 CO_2。

资料[31]详细地阐述了在减压（5毫米汞柱）下于60～100℃时加热雷汞时所发生的分解。在80℃加热时，感应期过后，即80小时后，棕雷汞开始分解并放出气体，而白雷汞的分解则要经过一个长得多的感应期（达140～190小时），感应期后，白雷汞分解并放出气体，此气体几乎是单一的二氧化碳。在此阶段内，白雷汞的分解速度较灰雷汞高。从开始分解经约200小时后，灰雷汞转变成为一种无爆炸性的产物。

加热雷汞使之产生5厘米^{3}气体（相应于有11%的雷汞分解）所需的时间如下：

灰雷汞	60.0℃时	1227小时
	89.6℃时	39小时
白雷汞	60.0℃时	2010小时
	89.6℃时	67小时

二种雷汞热分解性能的差别，大多是由于其结晶大小不同所致。在水中磨细的细结晶雷汞较粗结晶雷汞分解较快。

一些研究者重复和发展了上面的实验，研究了雷汞在100℃左右时受热分解的情况，并且得出结论[41]：在最初的感应期内，雷汞的分解伴随着以恒定的速度缓慢放出气体（线性分解）。此阶段终了时，主要分解期开始，此时放出气体的速度增加。这些研究者注意到，如果是研磨得很细的雷汞，受热时立即快速放出气体，而无任何感应期。

上述研究者认为，雷汞的分解系按链式反应的机理进行，其支化系数为常数。

将雷汞磨细能增加引发反应中心的数目。因为分解反应系通过结晶薄弱表面相互接触的地方，从一个晶粒发展到另一个晶粒，而磨细能增大结晶表面的面积，因此预期可能具

有上述的增加引起反应中心的效果。

若干后来的研究者已经证明，雷汞的热分解是链式反应[42,43]。

资料[44]的作者在其后来的工作中得出结论：最初以加速分解的10%的雷汞，系按下述三次方程式分解：

$$p-p_0=k_3(t-t_0)^3 \qquad (1)$$

式中 p——时间 t 内气态分解产物压力；

p_0 和 t_0——线性分解阶段（感应期）完了时，即加速分解阶段开始时的气体压力和时间；

k_3——反应速度常数。

根据方程式（1），这些研究者得出结论：在线性分解阶段终了后，即在 p_0、t_0 这一时刻，形成分解的球状核心。

某些人对方程式（1）提出了一个修正方程式（2）[45]：

$$p-p_0=k_3(t-t_0)^3+k_1t \qquad (2)$$

式中 k_1——线性反应速度常数。

资料[45]的作者还研究了不同的处理方法对雷汞结晶热分解的影响（图31）。

在图31中，曲线A代表用紫外线照射过的雷汞的热分解，曲线B代表经磨细了的雷汞的热分解，曲线C代表一般的新制备的雷汞的热分解。

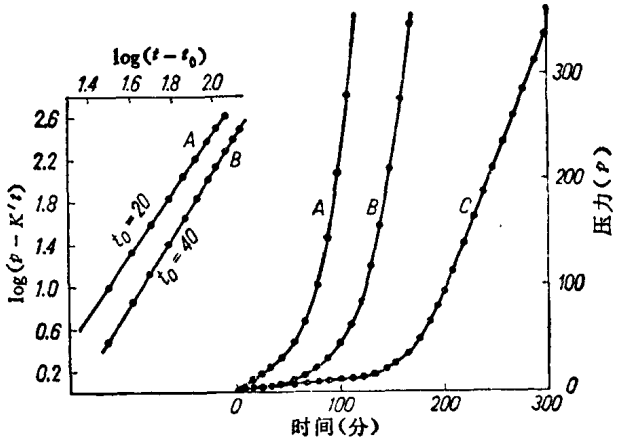


图31 不同的处理方法对雷汞热分解的影响[45]

A—预照射过的雷汞；B—磨细了的雷汞；C—新制备的雷汞●。

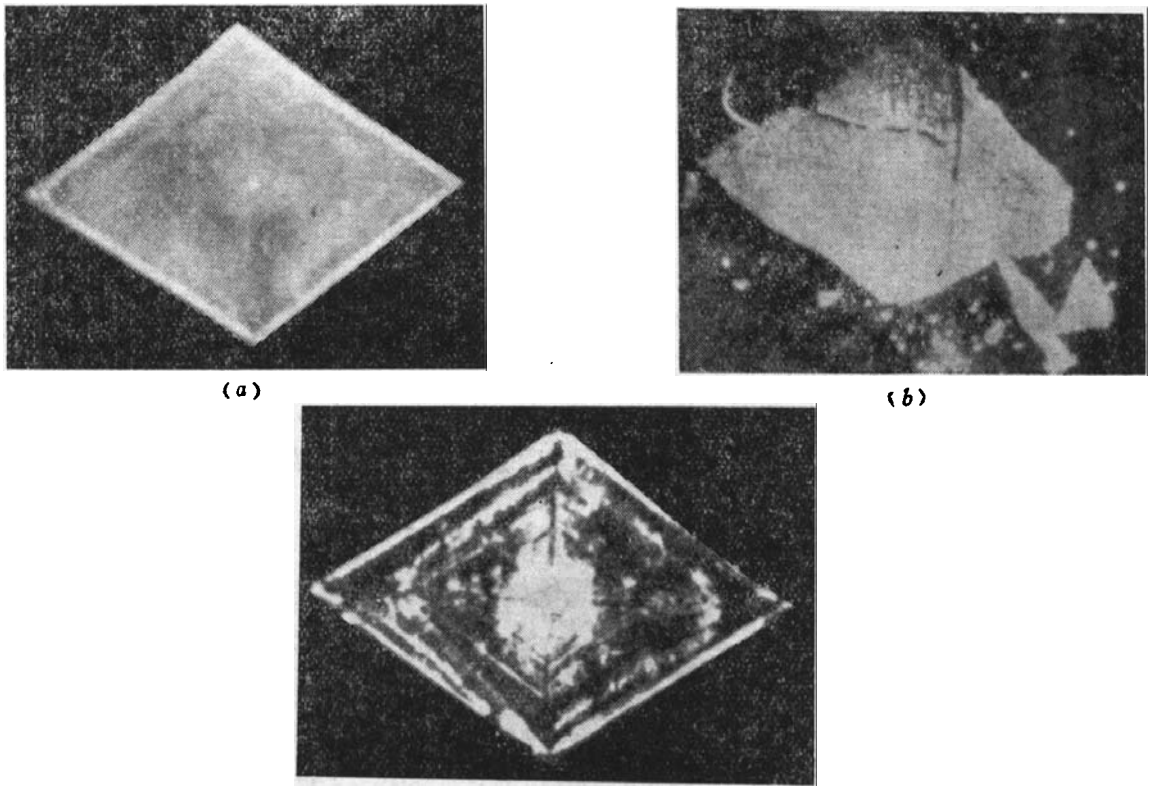
根据计算[44,46]，雷汞加速分解期的活化能约为32千卡/克分子，资料[43]给出的活化能数据是25.4千卡/克分子，$\log B=11.05$。

另一些人得出，加速分解期的活化能是27千卡/克分子，线性分解期的活化能约为5千卡/克分子。

资料[24]提到，当将雷汞在接近使它立即分解的温度下加热几分钟，雷汞结晶的分解首先在结晶表面上沿着结晶平面（010）和（100）进行。例如在160°C下加热7分36秒的

● 原文此处为"阵雷汞"，但据正文看，应为"新制备的雷汞"。——译者注

雷汞结晶产生龟裂，其情况示于图 32(*b*)（加热前的同样的结晶示于图 32(*a*)）。



(*a*)　(*b*)　(*c*)

图32　雷汞结晶[24]

(*a*)加热前；(*b*)在160℃下加热 7 分36秒后；(*c*)在80℃下加热96小时后。

叠氮化铅结晶也能观察到类似的性质[47]。

当将雷汞结晶在较低温度下加热时，分解反应主要局限于晶格缺陷周围，例如结晶表面的增生部位或者结晶表面发生错位的地点（图32(*c*)）。

在雷汞结晶上形成的分解核心是棕黄色的，其中大概含有焦雷汞[40]。

各种添加剂以不同的方式影响雷汞的分解速度：无机酸加速分解；有机酸不发生影响，但所有的有机碱有时能大大加速分解。例如往雷汞中加入10%的中定剂，可使雷汞在80℃下加热 3 小时后发生爆炸。

根据各研究者的数据，当快速加热时，雷汞的爆发点为 187～190℃；加热速度为 5℃/分时是 160～165℃。放于加热至 215℃的金属表面的雷汞试样，经 5 秒后爆炸，而放于加热至 277℃的金属表面的试样则立即爆炸。在加热至 139℃的表面上，雷汞要经 39 分后才发生爆炸；在更低的温度下，雷汞完全不爆炸[48]。

雷汞在高温下的性能与其纯度有关。重结晶雷汞在加热至 287℃的金属表面上立即爆炸。

雷汞的引爆与所用试样的量有关。10 克试样在 115℃下加热约 7 小时后爆炸，而较少量的试样在 132℃下全部分解而不爆炸。

有些人研究了在大气中绝热压缩以引爆雷汞的情况[49]，他们计算出 50%爆炸时相应于温度530℃●。

● 当系指被绝热压缩的空气的温度。——译者注

（3）光对雷汞的作用　雷汞对阳光是敏感的。业已发现，在夏天将雷汞试样暴露于太阳光下5星期，雷汞严重分解并放出气体。

当用光强烈照射时，雷汞能发生爆炸(如同雷银及其他起爆药)。为了用光引起雷汞爆炸，光的强度需要1.65焦耳/厘米^2（使雷银爆炸的光强度是2.1焦耳/厘米^2）[50,51]。

资料[22]报导，雷汞在汞弧照射的作用下能变黑。照射一个月后，雷汞几乎全部变黑，其汞含量由70.8%增至71.3%。如同在加热时一样，雷汞的结晶结构没有变化，但结晶的光学性质改变。

根据资料[45]的报导，雷汞暴露在紫外光线（波长2537Å）下发生龟裂，各裂纹大致平行，间隔约10微米（图33)。这种裂缝首先在那些有结晶缺陷的和具有高反应能力的地方，例如在那些次结晶表面相互接界的地方发生，因为在这样的部位上，最有可能发生光解。雷汞在高温作用下所发生的相似的龟裂现象，已在文献[24]中描叙过(见第121页图32)。

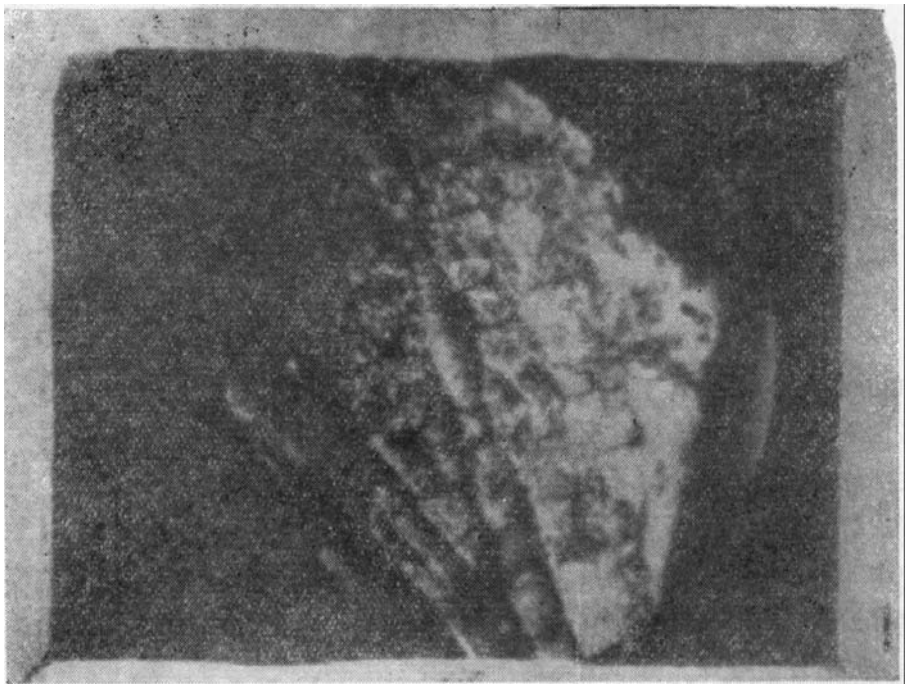


图33　雷汞结晶暴露于紫外光下所产生的龟裂（放大500倍）[45]

资料[52]指出，强的γ-辐射（平均剂量为10^5伦琴/小时）能使雷汞分解。照射时雷汞放出大量气体，并最后丧失爆炸性能。

2-2-3　爆炸性质

采用不同的压力时，所能达到的雷汞的装药密度，列于下表：

压力 公斤/厘米^2	密度
200	3.0
660	3.6
1330	4.0
3330	4.3

压力大于1660公斤/厘米^{2}时，雷汞被“压死”，即此时雷汞难于发火，且只燃烧而不爆轰。

雷汞在500公斤/厘米^{2}下压过后，用火焰引燃时，有3%瞎火；在600～650公斤/厘米^{2}下压过后，有5%瞎火；在3000公斤/厘米^{2}下压过后，几乎100%瞎火[53]。因此，用雷汞装填雷管时，常在250～350公斤/厘米^{2}压力下压装。

雷汞对电击穿的感度取决于压药压力。压药压力小于750公斤/厘米^{2}时，击穿感度随压力增高而增大。压力在700～750公斤/厘米^{2}间时，可得到最适宜的击穿感度；压力再行增高时，击穿感度降低；最后当压力达2000公斤/厘米^{2}左右时，击穿感度消失。

雷汞最重要的爆炸性质是当用火焰、冲击或摩擦引燃它时，开始以适当的速度燃烧，且此燃烧易于转变成爆轰。资料[22]报导，在直径为3～12毫米的玻璃管内的雷汞装药（密度1.25），当用黑药导火索的火焰从一端点燃时，能以中等速度（在较小管中为10米/秒，在较大管中为20米/秒）燃烧一定的距离（在小直径管中达30厘米，在较大直径管中约3厘米），随后产生爆轰波，其传播速度在2250米/秒到2800米/秒间（管直径愈大，速度愈高）。如果管子很小，例如直径小于3毫米，则可能不产生爆轰波。

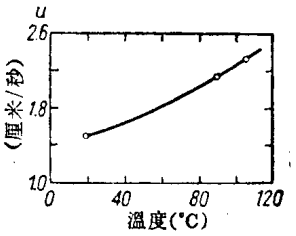


图34 压装雷汞的燃烧速度与初温的关系[54]

有人研究了初温对压成柱状的雷汞的燃烧速度的影响，其结果示于图34[54]。温度增加100°C，雷汞的燃烧速度约增为原来的1.7倍。他们还研究了雷汞在不同温度下的燃烧速度，其关系可用下述公式表示：

20°C时 $u = 0.47 + 1.05p$

90°C时 $u = 0.65 + 1.44p$

105°C时 $u = 0.71 + 1.60p$

式中 u ——线性燃烧速度（厘米/秒）；

p ——压力（公斤/厘米^2）。

不同的研究者所报导的雷汞的爆速，在2250米/秒到6500米/秒间变化，这与装药直径和装药密度有关。

根据资料[55]的数据，雷汞的爆速与密度的关系如下：

密度	1.25	1.66	3.30
爆速（米/秒）	2300	2760	4480

德国测定了压装于雷管中间雷汞的爆速，其值如下：

密度	3.07	3.96
爆速（米/秒）	3925	4740

含10% $KClO_3$的雷汞的混合物，密度3.16时的爆速为4090米/秒。

装于玻璃管中的雷汞的爆速如表23所示[22]。

表23 雷汞的爆速[22]

管径(毫米)	9	9	13	13	13	7.5
装药密度	0.85	1.25	1.0	1.35	1.45	1.45
爆速(米/秒)	2270	2700	2500	3000	3300	2700

根据其他的数据，雷汞密度为 3.0 和 4.2 时，爆速分别为 3975米/秒和 5400米/秒。

在氮气中爆炸 1 克雷汞生成的气体是 234 厘米^3。该气体的组成是[21]：

CO_2	0.15%
CO	65.7%
N_2	32.25%
H_2	1.9%

这证明了下述分解反应式：

$$(CNO)_2Hg = 2CO + N_2 + Hg$$

计算出的分解热是 114.5千卡/克分子（汞为液体）或 99.1千卡/克分子（汞为蒸汽）。如以 1 公斤雷汞为基准，其分解热相应为 403千卡/公斤和 349千卡/公斤。

资料〔17〕报导了下述的雷汞的物理常数：

生成热	−221.5千卡/公斤（$-\Delta H_f = 62.9$千卡/克分子）
爆热	357千卡/公斤
比容（V_0）	316升/公斤
爆温（t）	4350℃（？）●
比压（f）	5530米

根据资料〔17〕的数据，雷汞的铅铸扩张值是 110 厘米^3。

雷汞的冲击感度和摩擦感度甚高。不同研究者所报导的引起雷汞爆炸所需的落高是不一样的。例如曾有人指出，当落锤重为二公斤时，引起雷汞爆炸的落高为 4 厘米，引起硝化甘油爆炸的落高为 6 厘米[6]。根据资料〔56〕的数据，使雷汞爆炸所需的落高仅为苦味酸爆炸所需落高的10%。

加入水可使雷汞钝化。含水 5%的雷汞，受冲击时仅局部爆轰；含水 10%的雷汞只分解而不爆炸；雷汞含水 30%时，可阻止其分解。但这些结果是由小型实验得到的，药量大时可能有所不同。油、甘油和石蜡这一类物质也同样能做为雷汞的钝感剂。含20%高熔点石蜡的雷汞，曾用于制造在奥地利使用过的引信。经这样钝化的雷汞对中等的冲击和摩擦是不敏感的，但能被雷管引爆。

2-2-4 毒　　性

雷汞具有甜的“金属”味，误入口中时，它如大多数汞化合物一样有毒。但因雷汞很难溶于水，所以通过与皮肤接触中毒的可能性是不大的。贮存雷汞的潮湿口袋中经常形成的霉菌（一种低级植物）也是无毒的。

但在从事雷汞生产前部工序操作的工人，当处理汞时，的确会发生汞中毒。

2-2-5 雷 汞 制 造

雷汞的工业制法很多，它们可分成三类：

① 采用冷硝酸汞溶液的方法；

● 此处的（？）为原文所有。根据下述雷汞的分解反应式：$Hg(ONC)_2 \longrightarrow Hg_{蒸汽} + 0.05CO_2 + 1.9CO + 0.05C + N_2 + 105.2$千卡所计算得的雷汞的爆温为4450℃。——译者注

② 采用热硝酸汞溶液的方法；

③ 将漂白产品的物质加入主要原料（硝酸汞溶液和乙醇）中的方法。

制造雷汞时最重要的安全措施是要保证在每一个反应器中只生产很少量的雷汞（一般限于投料500克汞以下）。因为汞和硝酸汞易与金属反应，所以雷汞的制造必须在玻璃反应器（曲颈甑或烧瓶）中进行。不采用金属设备，可以制得很纯的产品并保证安全，否则由于金属发生的摩擦和冲击可能带来危险。

① 资料〔59〕给出的制造雷汞的最早方法之一是这样的：将300克汞溶于3000克冷硝酸（54%的硝酸，比重为1.34）中，然后将此溶液加入到装有1900克90%乙醇的烧瓶中。用不了几分钟，即开始激烈反应，并沉淀出结晶。反应终了时，再分二次加入238克和158克乙醇。用布过滤器将雷汞滤出，然后小心用水洗涤以将酸除去。每100份汞可制得118～128份雷汞，即得率为理论得率的83～90%。

反应时加入过量的冷乙醇，可能引起生成污染雷汞的杂质。

② 较广泛采用的另一种方法〔60〕系将一份重的汞溶于10份硝酸（65%的硝酸，比重为1.40）中，溶解时适当加热；然后将加热至55℃[●]的硝酸汞溶液加入到装有8.3份87%乙醇的烧瓶或曲颈甑中，此烧瓶或曲颈甑的容积至少应为硝酸汞溶液体积与乙醇体积之和的六倍。反应器通过排气管与陶瓷缸和冷却塔相连，反应时放出的蒸汽即在其中冷凝成液体。

约经15分钟后，反应开始，这可由放出气体看出。此时反应器中液体很快开始沸腾，反应器中充满白蒸汽。加入冷乙醇，可以抑制反应的激烈程度，但冷乙醇加入过多，可使反应过份遏制，并可引起生成污染产品的游离汞。

雷汞沉淀成灰色针状结晶。反应终了时，让反应器静置约30分钟，以使反应器内容物冷却。然后往反应器中加入1～2升水，再将器中液体自结晶上部倾析。然后将沉淀送至布过滤器上，并用蒸馏水洗涤，直至其上的酸全部除去。随后将产品在丝筛（约100目/厘米^2）上筛选，较大粒的结晶留在筛上，筛下的较小粒的结晶收集后直接使用。留在筛上的大结晶在水中磨细后再用同样的筛筛选，筛选后将其加入以前批号的产品中。用100份汞可制得125份雷汞，相当于得率为理论得率的88%。

收集在缸和冷却塔中的冷凝液，含有硝酸乙酯、亚硝酸乙酯、乙醛和未反应的乙醇，这些物质的蒸汽是有毒的，因此必须注意设备的密闭。

③ 资料〔10〕提出了二个制备雷汞的方法，第一个方法（*a*）用于制造白雷汞，第二个方法（*b*）用于制造灰雷汞。

（*a*）将500克汞溶于4500克硝酸（62%的硝酸，比重1.383）中，然后将5000厘米^3 92～95%的乙醇（事先加有5克铜溶于5克盐酸（23%的盐酸，比重为1.115）的溶液）加入此硝酸汞溶液中。

（*b*）将400克汞溶于4200克硝酸（浓度62%）中，然后加入4000厘米^3 96%的乙醇。

在这二种方法中，硝酸汞溶液均预先加热至50～56℃，乙醇加热至40℃。

● 此处原文误为55%。——译者注

④ 德国工厂采用的方法系将150克汞溶于1072厘米^3（1500克）硝酸（65%的硝酸，比重1.40）中，再加入1500厘米^3 79.5%的乙醇[17]。

硝酸汞溶液的温度在40～55℃间，乙醇的温度在20～35℃间。此时制得的是灰雷汞，为了制得白雷汞，在反应前将少量比重为1.185的浓盐酸加入乙醇中。

下述各图所示的是制造雷汞各个工序所用的设备。图35所示的为装有长颈烧瓶的排烟柜，此长颈烧瓶系用来将汞（和少量铜）溶于硝酸（加有少量盐酸）中。图36所示的是生产雷汞用的厚壁烧瓶。图37所示的是反应曲颈甑、冷凝瓶和冷却塔的布置图。反应烧瓶的外观示于图38。

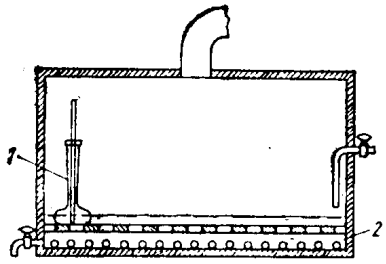


图35 装有将汞溶于硝酸的长颈烧瓶（1）和加热器（2）的排烟柜[61]

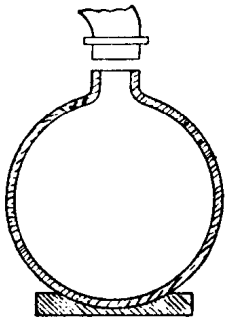


图36 反应烧瓶[61]

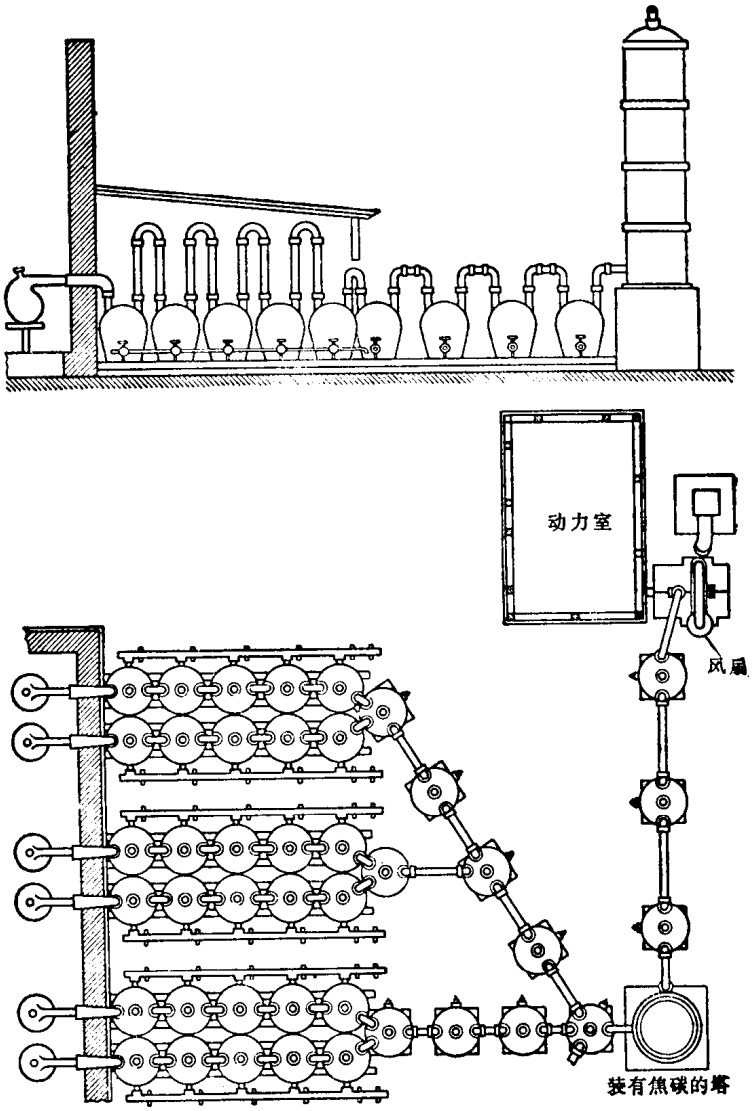


图37 制造雷汞装置布置图[17]

图39所示的是一种将雷汞由反应烧瓶转移至橡皮桶的方法。在真空过滤器上经过预洗的雷汞，可送至图40所示的设备中进行最后洗涤。在该设备中，水由下向上，通过雷汞层，直至雷汞不再含酸为止（通常需要40～60分钟）。

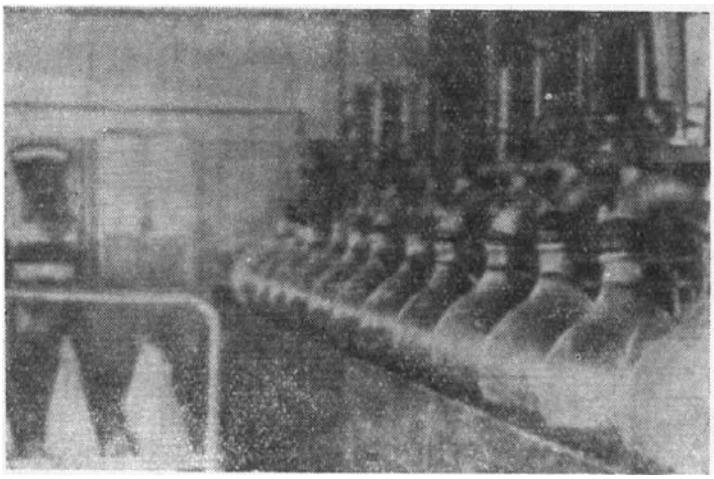


图38　阿特拉斯(Atlas)火药公司制造雷汞装置的外观[62]
左边为装有硝酸汞溶液的锥形烧瓶，右边为反应烧瓶。

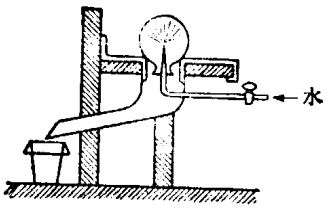


图39　将雷汞由反应烧瓶中转移至橡皮桶的方法[61]

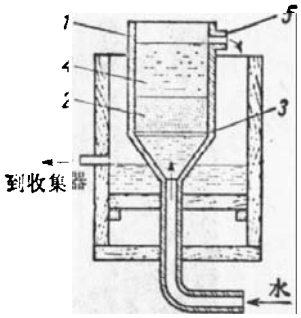


图40　洗涤雷汞设备[61]
1—玻璃漏斗；2—雷汞；3—过滤板；
4—洗涤水；5—洗涤水溢流管。

2-2-6　雷汞的进一步处理和贮存

用上述任何一种方法制得的雷汞，应检验其酸含量和其他汞化合物的含量。用石蕊试纸试验时，湿雷汞应呈中性反应。5克雷汞试样与2克碳酸氢钠混合时应不显黑色或青色。

含水约50%的雷汞可贮存于玻璃瓶或亚麻袋或亚麻-橡胶袋中，袋再装于用盖松松覆盖的胶木箱或涂有石蜡的胶木纸板❶箱中。这样贮存的雷汞也能运输。

水分含量准确测定后的雷汞，可将其用所谓湿混法制造混合起爆药。此外，也可在混合前将雷汞干燥。

雷汞的干燥始终是一个困难的问题。长时期来，系采用圆柱形真空干燥器（图41）干燥雷汞。真空（真空度100～200毫米汞柱）的吸力，使这种干燥器的盖子适当密封。发生爆炸时，盖被吹开，这往往可防止毁坏干燥器。但这种干燥方法不是很安全的，特别是在干燥其他起爆药时。雷汞在35～45℃间干燥。

以前采用的另一种在空气流中干燥雷汞的方法是利用自然通风（图43）。雷汞在用丝

❶ 胶木纸板是酚醛纸层压塑料。——译者注

缠绕的框架上铺成薄层，此框架再放置在支架（1）（2）（3）上。每一框架上约铺有雷汞1.5公斤。

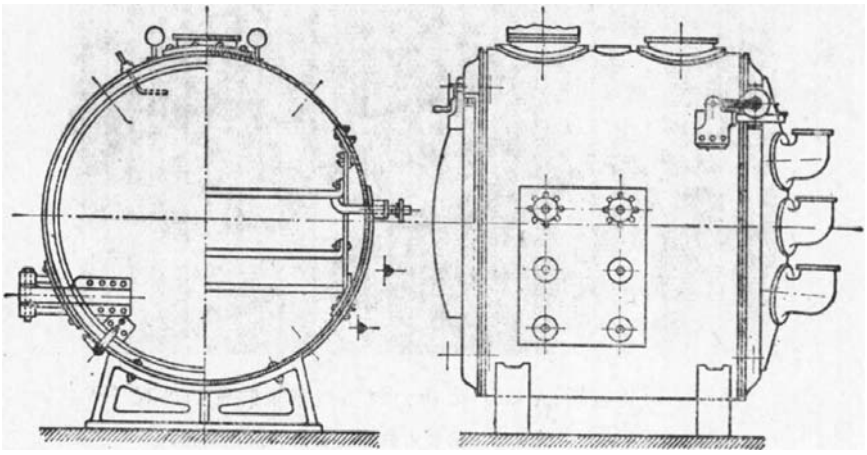


图41　雷汞真空干燥器[61]

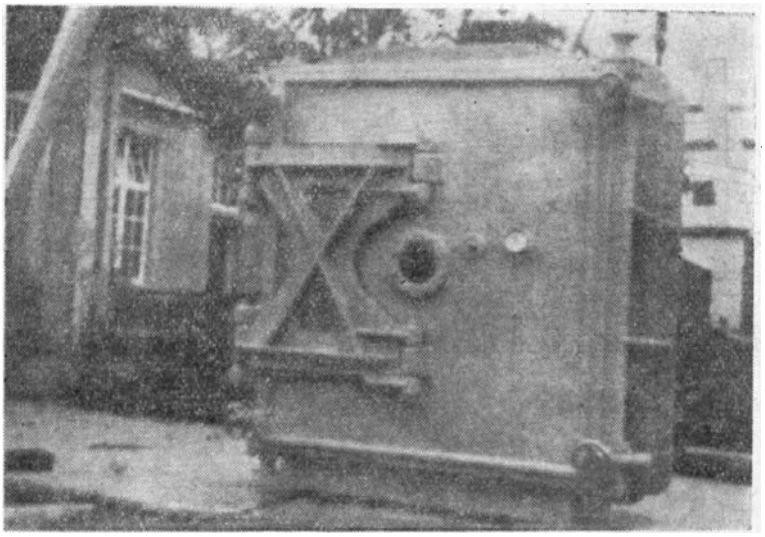


图42　真空干燥器

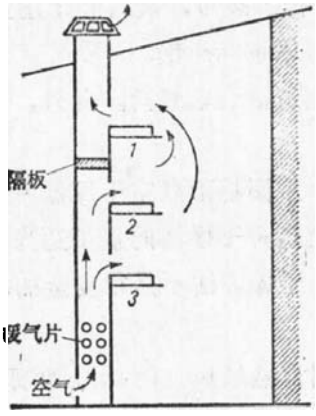


图43　自然通风的雷汞干燥器示意图[66]

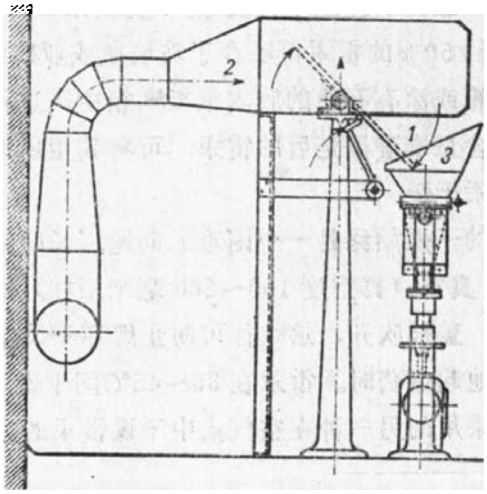


图44　带有产品筛选装置的起爆药用隔板式干燥器略图[67]

带有卸除干燥物料装置的隔板式干燥器（图44）曾在德国被采用。湿物料在拉紧于木框架（1）上的布上铺成薄层，在热空气中干燥，此热空气通过进口（2）进入干燥器，其流速约0.5米/秒。热空气进入干燥器后，流过木框架（1），物料即在架上被干燥。干燥器中有一锡制漏斗（3），漏斗底部有一固定筛。此漏斗通过一软管与通风口相连。每一木框架（1）上装有约1.2公斤雷汞（指干料）。在65～70℃下，每干燥一批雷汞需1～1.5小时。

干燥后的雷汞在冷空气流中冷却，此冷空气系往平常产生热空气的系统中通入冷水而得。因为即使干燥雷汞的框架接地时，干燥了的物料也可能带电，为了移走电荷，从靠近干空气进口处的水喷嘴中，将一定量的水喷入空气中。这些操作约需0.5小时。

雷汞冷却后，将框架（1）倾斜，以便使干物料通过漏斗（3）流入振动筛。采用一个特别的装置轻轻敲打倾斜了的框架，以保证干物料平稳的倾入振动筛。倾斜和敲打框架均通过机械操纵装置进行，且系在防爆墙后或邻近的房间内操作。

漏斗（3）（干物料通过它倾入振动筛）采用含石墨的皮革制成[1]，悬挂不锈钢丝筛的带子也由含石墨的皮革制成。

筛选后的雷汞装入用含石墨的塑料制成的圆柱形容器中，此容器高约18厘米，直径约6厘米，用黑色软橡皮盖松松地覆盖。

工房中的地板铺有含石墨或铝粉的聚氯乙烯板，以使其导电。工房中的空气一定不能过分干燥，因为过分干燥易于使静电积累。为了保持空气的湿度，可以在工房墙壁上悬挂用水饱和了的湿布和经常醮湿地板或者采用空气调节装置。

2-2-7 废料的处理

制造雷汞产生的废料是：

① 从产品上部倾析出的废液；

② 洗涤雷汞时分出的残渣（粘泥）；

③ 蒸汽的冷凝液。

① 废液含有约3%的溶解物质，其中90～～96%是乙二酸，3～6%是汞（以硝酸亚汞的形式存在）。将汞收回成氯化亚汞或汞本身一般是有利的。往废液中加入盐酸[2]即可达到此目的（1升浓盐酸加入到50升废液中）。废液加入盐酸后所得的沉淀，可用倾析法分离，然后将其溶于浓盐酸中（用10公斤盐酸溶解10公斤沉淀）。再往此盐酸液中加入由1公斤锡屑溶于6公斤盐酸所得的溶液，纯的氯化亚汞即沉析出来。

废液中的汞也可以回收为金属汞，其方法是用石灰乳中和废液，然后将所得的沉淀溶于盐酸中，再用电解法或锌置换法回收汞。

② 洗涤雷汞时分出的残渣也可用上述同样的方法处理，即先将其溶于盐酸中，然后用上述方法中的一种从溶液中回收汞。

③ 冷凝缸和冷凝塔中的液体可加入氢氧化钠后蒸馏。回收的乙醇可循环使用。

---

[1] 上文中谈到漏斗（3）系锡制。——译者注

[2] 此处原文误为硝酸。——译者注

④ 雷汞残渣可将其溶于硫代硫酸钠溶液中或者用生石灰将其覆盖然后用直接蒸汽处理此混合物以使其破坏。

§2-3 其他雷酸盐

在其他雷酸盐中，雷银 (CNO)Ag● 具有一定的重要性。它可用与制造雷汞同样的方法制备，即用乙醇作用于银的硝酸溶液。因为银是一种昂贵的原料，所以雷银做为炸药的价值甚小。用雷银装填的雷管仅在意大利的海军中使用过。

其它的雷酸盐没有实用价值。它们可由雷汞制得，其方法是将金属汞齐与雷汞的水悬浮液作用（此法对大多数金属，包括碱金属都是适用的）或者用金属本身（例如锌或铊）从雷汞中置换出汞（反应也在水中进行）。例如将铊片、锌片或铜片放置于雷汞的水悬浮液中，经过一定时间后就逐渐生成相应金属的雷酸盐。有人研究了钠、钾、钙、锶、钡、镉、二价铜、锰、铊和银的雷酸盐的性质，并将其与雷汞做了比较[63]。某些结果示于表24。另一些人研究了某些雷酸盐的起爆性能，并且发现，银、镉和铜的雷酸盐比雷汞的起爆能力强。表25及图45列有由资料〔65〕所得到的数据，这些数据系以使各种猛炸药爆轰所需的各种金属雷酸盐的极限药量来表示。

表24 各种雷酸盐性质的比较

雷酸盐	爆发点(℃)	冲击感度,功(公斤-米/厘米²)
钠	215	—
钾	225	—
钙	195	165
锶	205	170
钡	220	175
镉	210	110
铜(Ⅱ)	205	110
锰	215	150
铊	110	40
银	170	—

表 25

引起爆轰的极限药量	被起爆的猛炸药		
	特屈儿	苦味酸	梯恩梯
雷汞	0.29	0.30	0.36
雷银	0.02	0.05	0.095
雷镉	0.08	0.05	0.11
雷铜	0.025	0.08	0.15
雷铊	0.30	0.43	

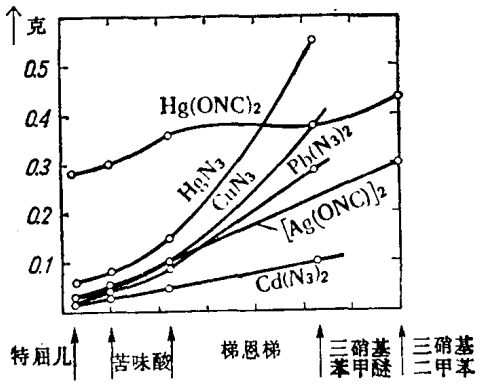
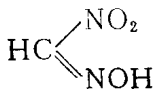


图45 各种起爆药的起爆能力[65]

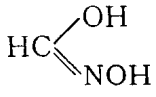
● 此处原文误为(CNO)₂Ag。——译者注

但由于制备这些化合物的成本甚高，所以它们未能实际应用(雷银除外，这已如上述)。

雷酸可以看做是最简单的肟。很多含有肟基C＝NOH的化合物能形成盐，这些盐具有起爆性能，例如硝基甲醛肟（甲硝肟酸）（Ⅰ）的盐，能用一已知的方法（即以亚硝酸作用于硝基甲烷）制得。甲羟肟酸（Ⅱ）的盐，特别是汞盐也具有起爆性能[68]。以羟胺作用于甲酸酯或由甲胺氧化均可制得甲羟肟酸。



Ⅰ



Ⅱ

参 考 文 献

1. K. SINGH, *J. Chem. Soc.* **1959**, 459.
2. W. BECK, *Chem. Ber.* **95**, 341 (1962).
3. H. WIELAND, *Ann.* **444**, 20 (1925).
4. M. WALKER and D. N. ELDRED, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 1074 (1925).
5. L. WÖHLER and I. F. ROTH, *Chem. Ztg.* **50**, 761 (1926).
6. J. LIEBIG, *Ann. Chim.* **2**, 294 (1823).
7. J. U. NEF, *Ann.* **280**, 263, 305 (1894).
8. L. WÖHLER and K. TEODOROWICZ, *Ber.* **38**, 1345 (1905).
9. H. WIELAND, *Ber.* **42**, 821 (1909).
10. A. SOLONINA, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **5**, 41, 67 (1910).
11. F. ANGELICO, *Atti reale accad. Linzei, Roma* **10**, 476 (1901).
12. L. W. JONES, *Am. Chem. J.* **20**, 1 (1898).
13. F. D. MILES, *J. Chem. Soc.* **1931**, 2532.
14. H. KAST, *Jahresber. Mil. Vers. Amt.* **13**, 79 (1908).
15. L. WÖHLER and A. BERTHMANN, *Angew. Chem.* **43**, 59 (1930).
16. L. WÖHLER, *Ber.* **38**, 1351 (1905).
17. H. KAST, *Spreng- u. Zündstoffe*, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1921.
18. A. MARSHALL, *Explosives*, Vol. II, Churchill, London, 1917.
19. L. SHISHKOV, *Ann.* **97**, 54 (1856).
20. P. NICOLARDOT and J. BOUDET, *Bull. soc. chim. France* 25, 119 (1919).
21. M. BERTHELOT and P. VIEILLE, *Compt. rend.* **90**, 946 (1880).
22. M. PATRY, *Combustion et detonation*, Paris, 1933.
23. A. F. HOLLEMAN, *Rec. trav. chim.* **15**, 159 (1896).
24. K. SINGH, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 1623 (1956).
25. A. STEINER, *Ber.* **9**, 779 (1876).
26. P. GRIGOROVICH, *Zh. Russ. Khim. Obshch.* **37**, 113 (1906).
27. A. MAJRICH, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **31**, 147 (1936).
28. G. TODD and E. PARRY, *Nature* **181**, 260 (1958).
29. A. M. YUILL, Ph. D. Thesis, Cambridge, 1953, according to F. P. BOWDEN and A. D. YOFFE, *Fast Reactions in Solids*, Butterworths, London, 1958.
30. A. F. BELAYEV and N. MATYUSHKO, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 30, 629 (1941).
31. R. C. FARMER, *J. Chem. Soc.* **121**, 174 (1922).
32. E. CARSTANJEN and A. EHRENBERG, *J. prakt. Chem.* **25**, 232 (1882).
33. R. SCHOLL, *Ber.* **27**, 2916 (1894).
34. A. STEINER, *Ber.* **7**, 1244 (1874); **8**, 518, 1177 (1875).
35. A. LANGHANS, *Z. anal. Chem.* **57**, 401 (1917); *Z. angew. Chem.* **31**, 1, 161 (1918); *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **13**, 345, 406 (1918); **14**, 300, 399 (1919); **15**, 7, 23, 89, 219 (1920).
36. A. LANGHANS, *Z. anal. Chem.* **60**, 93 (1921); *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **16**, 105 (1921).
37. H. RATHSBURG, *Ber.* **54**, 3185 (1922).
38. R. WALLBAUM, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **34**, 124, 197 (1939).
39. HESS and DIETL, *Mitt. Art.-Gen. Wesen* **18**, 405 (1887).
40. A. LANGHANS, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **17**, 9-28, 122-159 (1922).
41. W. E. GARNER and H. R. HAILES, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A **139**, 576 (1933).
42. E. G. PROUT and F. C. TOMPKINS, *Trans. Faraday Soc.* **40**, 488 (1944).

43. J. VAUGHAN and L. PHILLIPS, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2741.
44. W. E. GARNER and E. W. HAYCOCK, *Proc. Roy. Soc. (London)* A **211**, 335 (1952).
45. B. E. BARTLETT, F. C. TOMPKINS and D. A. YOUNG, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3323.
46. W. E. GARNER, *Science Progr.* **33**, 209 (1938–39).
47. F. P. BOWDEN *et al.*, *Nature* **178**, 409 (1956).
48. P. LAFFITTE and M. PATRY, *Compt. rend.* **193**, 173 (1931).
49. J. I. EVANS and A. M. YUILL, Discussion Roy. Soc., Initiation and Growth of Explosion in Solids, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 246**, 176 (1958).
50. J. BERCHTOLD and J. EGGERT, *Naturwiss.* **40**, 55 (1953).
51. J. EGGERT, *Physik. Bl.* **12**, 549 (1954).
52. J. V. R. KAUFMAN, Discussion Roy. Soc., Initiation and Growth of Explosion in Solids, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 246**, 219 (1958).
53. A. G. GORST, *Porokha i vzryvchatyye veshchestva*, Oborongiz, Moskva, 1957.
54. A. F. BELAYEV and A. E. BELAYEVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 33, 41 (1941); **52**, 507 (1946); **54**, 1381 (1946).
55. H. KAST and A. HAID, *Angew. Chem.* **37**, 973 (1924).
56. *Jahresber. chem.-techn. Reichsanstalt* **8**, 122 (1929).
57. A. STETTBACHER, *Nitrocellulose* **8**, 3 (1937).
58. R. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.* **119**, 1 (1921).
59. CHEVALIER, *J. des connaissances usuelles*, 1836, according to *Dinglers polyt. J.* **61**, 191 (1837).
60. CHANDELON, *Mém. soc. roy. sci. Liège*, 1848, according to *Dinglers polyt. J.* **108**, 21 (1848).
61. M. A. BUDNIKOV, N. A. LEVKOVICH, I. V. BYSTROV, V. F. SIROTINSKII and B. I. SHEKHTER, *Vzryvchatyie veshchestva i porokha*, Oborongiz, Moskva, 1955.
62. T. L. DAVIS, *The Chemistry of Powder and Explosives*, J. Wiley, New York, 1943.
63. ROSENBERG, Dissertation, Darmstadt, 1913; *Chem. Ztg.* **37**, 933 (1913).
64. F. MARTIN, *Über Azide und Fulminate*, Darmstadt, 1913.
65. L. WÖHLER and F. MARTIN, *Angew. Chem.* **30**, 33 (1917); *Ber.* **50**, 586 (1917).
66. L. VENNIN, E. BURLOT and H. LÉCORCHÉ, *Les Poudres et Explosifs*. Librairie Polytechnique Béranger, Paris et Liège, 1932.
67. BIOS Final Report No. 1074, The Manufacture of 22 Rimfire Ammunition, Dynamit A.G. at Nürnberg and Stadeln.

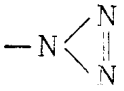
第三章　叠氮酸及其盐

§3-1　叠　氮　酸

叠氮酸是具有强烈刺激性气味的无色液体，沸点约37°C，冰点约－80°C。叠氮酸剧毒，其毒性与氰化氢同级。甚至是最早的研究者就报导过，叠氮酸的蒸汽刺激呼吸道，特别是鼻腔粘膜，叠氮酸的水溶液灼烧皮肤[1]。资料〔2〕叙述过一系列叠氮酸中毒的严重事例。据一些人的研究[3,4]，叠氮酸妨碍人体内的氧化还原过程。空气中叠氮酸的浓度在0.0005～0.007毫克/升范围内时，能引起明显的中毒象征。叠氮酸的中毒作用可以滞后，即在中毒的第二天才出现症状。叠氮酸盐，例如叠氮化钠也是剧毒的。

处理液态叠氮酸是很危险的，因为它易于爆炸。

叠氮酸的化学结构曾是很多研究者的研究课题。最初，有人假定叠氮酸具有环状酸根$-N_3$的结构（Ⅰ）[1]或链状结构（Ⅱ）[5,6]：

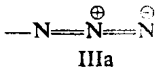


Ⅰ

$$-N=N\equiv N$$

Ⅱ

经过对叠氮化物结构进行的伦琴射线的研究证实了结构式（Ⅱ），并得出链状结构（Ⅲ）具有两种不同的形式 a 和 b [7,8]：



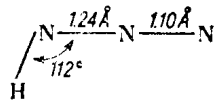
ⅢaⅢb

其中氮原子间距是相等的，平均为1.15Å。

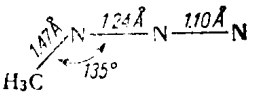
近来通过对叠氮化锶进行的研究[9]，证明了以上的研究结论。氮原子间距是1.12Å，而二个叠氮原子团中最远的氮原子与锶原子间的距离分别为2.63Å及2.77Å。

有人确定，在三叠氮三聚氰中，各对氮原子间的距离不是一样的，而分别为1.26Å及1.11Å[10]。对叠氮化钠溶液进行的拉曼（Raman）光谱的研究，证明了叠氮酸的链状结构[11]。红外吸收光谱的研究也得出了同样的结论[12]。

旋光光谱[13]和微波光谱[14]的研究测定了气态叠氮酸的原子间距和键角。



叠氮酸的最简单的有机衍生物——叠氮甲烷的结构是：



即在叠氮原子团的末端，出现价键的特征弯曲。

有些研究者以苯基肼与用重同位素^{15}N标记的亚硝酸反应，阐明了叠氮原子团的结构[15]：

$$C_6H_5NHNH_2+H^{15}NO_2\longrightarrow C_6H_5N_2{}^{15}N$$

由上反应制得的叠氮基苯与苯基溴化镁反应，可得到重氮氨基苯，而后者又能分解出苯胺和氨。反应产物中同位素含量的测定证明，只有叠氮原子团是线性结构才能与它的末端的氮原子是同位素^{15}N这一点相吻合：

$$C_6H_5\overset{\ominus}{N}{=}\overset{\oplus}{N}{=}{}^{15}\overset{\ominus}{N}+C_6H_5MgBr\longrightarrow\frac{1}{2}\ C_6H_5N{=}N{-}{}^{15}NHC_6H_5+$$

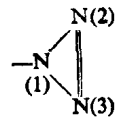
$$+\frac{1}{2}C_6H_5NH{-}N{=}{}^{15}NC_6H_5$$

上反应所得的二种化合物还原时，都能得到一分子苯胺，一分子带有示踪原子^{15}N的苯胺（$C_6H_5{}^{15}NH_2$）和一分子普通氨。这也与上述实验结果相符。

各研究者根据他们观察到的实验结果，得出如下的生成叠氮基苯的反应机理：[1]

$$C_6H_5NHNH_2\xrightarrow{H^{15}NO_2}\begin{cases}C_6H_5\overset{{}^{15}NO}{\overset{|}{N}}{-}NH_2\rightarrow C_6H_5N{=}{}^{15}N{=}N\\ C_6H_5NH{-}NH{-}{}^{15}\underset{\text{I}}{NO_2}\rightarrow C_6H_5N{=}N{=}{}^{15}N\end{cases}$$

除了化合物（Ⅰ）外，还生成一定量的化合物（Ⅱ）。在（Ⅱ）中，^{15}N占有与在（Ⅰ）中不同的位置（见上反应式）。

如果叠氮原子团具有环状结构 

，则由于氮原子（2）和（3）是同等的，苯基溴化镁就应以同样的几率加成到位置（2）和（3）上。

此时加成产物应是下述带有示踪原子的重氮氨基苯：

$$\tfrac{1}{4}C_6H_5N{=}N{-}\overset{*}{N}HC_6H_5+\tfrac{1}{4}C_6H_5NH{-}N{=}\overset{*}{N}C_6H_5$$

$$+\tfrac{1}{4}C_6H_5N{=}\overset{*}{N}{-}NHC_6H_5+\tfrac{1}{4}C_6H_5NH{-}\overset{*}{N}{=}NC_6H_5$$

这些化合物还原时，应产生$\frac{1}{2}$分子的带有示踪原子的苯胺，$1\frac{1}{2}$分子的普通苯胺，$\frac{1}{2}$分子的带有示踪原子的氨和$1\frac{1}{2}$分子的普通氨。但这与实际得到的实验结果是不一致的。

1. 叠氮酸衍生物的光谱分析

（1）电子光谱[2] 叠氮原子团是一个生色团且可把它归属于具有二个积累双键的生色团[16]。

$$N{=}N\rightleftharpoons N$$

---

[1] 原文中这一句话的位置不妥，译者根据前后文的联系加以变动。——译者注

[2] 电子光谱即紫外吸收光谱。——译者注

这种生色团的特征是具有低强度的吸收谱带。

叠氮乙烷和叠氮醋酸N_3CH_2COOH可以做为叠氮基与有机基团以共价键相连的化合物的例子。在乙醇溶液中，它们显示如下的吸收谱带：波长为 285 毫微米的极低强度的吸收谱带（$E\approx20$）和波长为 220 毫微米的强度较高的吸收谱带（$E\approx150$）[17~20]。

后来有人发现[21]，无机叠氮化物和有机叠氮化物中的$N_3^{\ominus}$离子的吸收光谱是有差别的。他们断定，由叠氮根转变为以共价键与烃基相连的有机叠氮化物时，由于 N—N 键长度的改变，引起了叠氮原子团对称性的改变。

根据资料[22]，在叠氮化钠和叠氮化钡的反射光谱中，有一个在分别邻近 240 毫微米和 202 毫微米处具有吸收峰的谱带。资料[23]指出，叠氮化钾的反射光谱在 248 毫微米处具有吸收峰。资料[24]确定，在低温（−196℃）下用紫外线照射叠氮化钾时，它产生新的吸收谱带。

对其他叠氮化物（固态的），在其反射光谱中发现了表 26 所列的谱带：

表 26

叠氮化物	谱带吸收峰处的波长(毫微米)	温度	数据来源
TlN_3	275	室温	[23]
	320	室温	[23]
	425	室温	[23]
AgN_3	359	−175℃	[25]
$Hg(N_3)_2$	390	室温	[26]
$Pb(N_3)_2$	400	室温	[27]

（2）红外光谱　若干研究者研究了叠氮酸的红外光谱。有人发现了下述二个吸收谱带[28]：频率为 2141 厘米$^{-1}$的非对称伸展振动谱带和频率为 1269 厘米$^{-1}$的对称伸展振动谱带。

资料[29]提出了表 27 所列的HN_3和DN_3的振动频率。

表 27

振动类型	频率 (厘米$^{-1}$)	
	HN_3	DN_3
H—N伸展振动	3336	2480
N—N—N非对称伸展振动	2140	2141
N—N—N对称伸展振动	1274	1183
H—N—N弯曲振动	1150	955
N—N—N弯曲振动	672	638
N—N—N弯曲振动	552	498

叠氮甲烷的非对称振动和对称振动的频率分别为 2141厘米$^{-1}$和 1351厘米$^{-1}$[30]。业已发现，很多脂肪族和芳香族叠氮化物的非对称振动频率为2114～2083 厘米$^{-1}$，对称振动频率为1297～1256厘米$^{-1}$[31]。在其他研究有机叠氮化物的研究者当中，资料[32]及[33]报导的研

究成果是值得注意的。

若干研究者对金属叠氮化物的红外光谱和拉曼光谱进行了广泛的研究，其结果示于图28[34]。还有许多人研究了叠氮化物的拉曼光谱[35,36,21]。

表28 叠氮离子的基本振动频率[34]

叠氮酸的盐	频率（厘米$^{-1}$）			
	拉曼光谱		红外光谱	
LiN_3	1369	1277	2092	635
NaN_3	1358	1267	2128	639
KN_3	1344	1273	2041	645
RbN_3	1339	1271	2024	642
CsN_3	1329	1267	2062	635
$Ca(N_3)_2$	1380.5	1267	2114	638
$Sr(N_3)_2$	1373	1273	2096	635
$Ba(N_3)_2$	1354	1278	2123	650
			2083	637
NH_4N_3	1345	—	2041	661
				650

重金属叠氮化物的红外光谱[37,38]和拉曼光谱[38,26]也已为人所研究。由于重金属叠氮化物具有爆炸性能，所以它们的光谱是最有意义的。其研究结果示于表29。

表 29

叠氮酸的盐	频率（厘米$^{-1}$）				研究者
	拉曼光谱		红外光谱		
TlN_3			1941	636	[38]
AgN_3			2173	644	[38]
				680	[38]
CuN_3	1337		2110	615	[26]
		1268		642	[38]
$Hg_2(N_3)_2$	1300		2080	1322, 1273, 647, 592	[26]
$Hg(N_3)_2$	1313		2070	675, 644, 642 584	[26]
$Pb(N_3)_2$	1352			630	[38]
	1350	1254	2006	628	[35, 36]
			2080		[37]
	1352		2040		

资料[39]概括了各研究者所得的红外光谱和拉曼光谱的数据后，引用了如下的频率值[⊖]：

非对称振动 2160～2120厘米$^{-1}$

对称振动 1340～1180厘米$^{-1}$

⊖ 指叠氮化物的频率范围。——译者注

上述的第一个谱带具有与异氰酸酯和其他化合物中的重氮基和C═N基很相近的频率。

2. 叠氮酸的化学性质和热分解性质

叠氮酸是一个类似于醋酸的弱酸。曾有人注意到它的酸性[40]。它与锌、铁、镁和铝反应生成叠氮化物并放出氢气[41,42]。同时由于叠氮酸被还原，还生成少量氨。根据资料[43]，热铝粉与HN_3反应生成氮化铝：

$$6\,Al+2HN_3\longrightarrow 6AlN+H_2$$

叠氮酸也能与铜、银和汞反应，但反应方式和与铝的反应不同，此时生成叠氮化物而不放出氢气，同时有大量的叠氮酸被还原为氨或肼和游离氮。叠氮酸与铜的反应和硝酸与铜的反应有相似之处。

$$Cu+3HN_3\longrightarrow Cu(N_3)_2+N_2+NH_3$$

$$[3Cu+8HNO_3\longrightarrow 3Cu(NO_3)_2+2NO+4H_2O] \qquad (3)$$

与硝酸一样，叠氮酸也能将硫化氢氧化为硫：

$$HN_3+H_2S\longrightarrow S+N_2+NH_3$$

$$[2HNO_3+3H_2S\longrightarrow 3S+2NO+4H_2O] \qquad (4)$$

将叠氮酸与盐酸混合，形成一种具有类似王水性质的溶液，此溶液能溶解贵金属，例如铂：

$$Pt+2HN_3+4HCl\text{●}\longrightarrow PtCl_4+2N_2+2NH_3$$

$$[3Pt+4HNO_3+12HCl\longrightarrow 3PtCl_4+4NO+8H_2O] \qquad (5)$$

叠氮酸也能与高锰酸钾反应。二者相互还原，放出氮和氧的混合气体。亚硝酸能氧化叠氮酸并放出氮气。

叠氮酸和它的盐与氯化铁作用产生深红色，与硫氰酸盐和氯化铁作用产生的颜色相似。在盐酸作用下，此颜色渐趋消失。

液态叠氮酸在管中加热至100℃爆炸[44]。根据资料[45]，迅速冷却或在真空下过滤液态叠氮酸时，或将压缩氧气通入含有液态叠氮酸的容器中时，都能引起叠氮酸爆炸。这些研究者还研究了在压力30～200毫米汞柱下及温度306～330℃间，气态叠氮酸的分解。分解按下反应式定量地进行：

$$3HN_3\longrightarrow NH_3+4N_2$$

分解反应是单分子反应。330℃时的半衰期是12分。叠氮酸的稀水溶液是稳定的，即使长时间沸腾，也不易使其分解[46]。但17%的叠氮化氢的水溶液有可能发生爆轰[47]。

在温度250℃以上，气态叠氮酸易于发生非爆炸性的分解。330℃●时，其半衰期是12分。

紫外线照射能使叠氮酸分解。分解反应大概是由于生成自由基而逐步进行[48]：

$$HN_3+h\nu\longrightarrow HN+N_2$$

$$HN+HN_3\longrightarrow H_2+2N_2$$

● 此处原文误为4NHCl。——译者注

● 此处原文误为33℃，且此句与上文重复。——译者注

$$HN+HN_3\longrightarrow H_2N_2+N_2$$
$$H_2N_2+HN_3\longrightarrow NH_3+2N_2$$

有人认为，叠氮酸系在活性氮原子的作用下生成NH自由基而分解[49]。

很多研究者致力于研究叠氮酸的热分解或在放电时引起的分解。资料〔50〕确定，叠氮酸在77°K下发生的热分解导致形成蓝色残渣。在较高温度（148°K）下，此残渣的颜色改变，生成一种白色物质，此物质已被鉴定为叠氮化铵。这些研究者认为，残渣的颜色是由于其中存在游离的亚氨基NH所引起的[50]。

另一些研究者曾进一步研究了这个课题[51,52]。文献〔51〕认为，蓝色物质含有亚氨基NH和氨基NH_2，而文献〔52〕认为，蓝色物质中存在亚氨基NH和聚亚氨基$(NH)_x$。光谱分析证明了蓝色物质中存在有电子激发的亚氨基NH[53]。

有人采用“闪光光解法”研究了叠氮化氢在过量惰性气体存在下的分解，发现有亚氨基NH和氨基NH_2所特有的吸收光谱[54,55]。因此该研究者提出了叠氮酸分解的另一种历程，此历程与资料〔56〕提出的历程不同：

$$HN_3+h\nu\longrightarrow NH+N_2$$
$$NH+HN_3\longrightarrow NH_2+N_3$$
$$NH_2+HN_3\longrightarrow NH_3+N_3$$
$$2N_3\longrightarrow 3N_2$$

一些研究者还观察到了波长为2700Å的吸收谱带，该谱带是叠氮基N_3所有的。资料〔57〕认为，HN_3分解的第一步近于热中和[●]：

$$HN_3\longrightarrow HN+N_2 \qquad -\Delta H\approx 5\ \text{千卡/克分子}$$

根据另一些研究者进行的光解研究的结果，可以假定在叠氮酸分解时，形成亚氨基NH、氨基NH_2和叠氮基

资料〔59〕研究了用特斯拉（Tesla）放电点燃叠氮酸时，后者在减压下的分解情况。分解产物中包括氢、氮、氨和未分解的叠氮酸。还有人也得到了类似的结果[60]。

照射HN_3的水溶液，导致按下反应生成羟胺：

$$HN_3+H_2O\longrightarrow NH_2OH+N_2$$〔61〕

根据资料〔62〕，HN_3和H_2的混合物爆炸时，生成叠氮化铵和中间化合物$N_2H_5N_3$。

叠氮酸盐，即叠氮化物的溶解度与相应的氯化物的溶解度相近。叠氮化钠溶于水中。叠氮化银不溶于水或硝酸，但易溶于氨水。与氯化铅相同，叠氮化铅微溶于冷水，稍溶于热水，也溶于醋酸铵溶液。

3. 叠氮酸及其盐的制法

有二种制造叠氮酸及其盐的方法。一种是由很多研究结果引伸出来的[1]，它是基于亚硝酸与肼的反应：

$$NH_2—NH_2+HNO_2\longrightarrow HN_3+2H_2O \qquad (6)$$

过量的亚硝酸将按下反应式分解叠氮酸[63,64]：

$$HN_3+HNO_2\longrightarrow N_2+N_2O+H_2O$$

● 热中和系指既不放热也不吸热的反应。——译者注

上述分解反应是定量的，在实际中用于销毁废叠氮化物。

反应（6）特别适宜用于由相应的肼衍生物制备叠氮酸的有机衍生物。也可以用亚硝酸酯代替亚硝酸，例如在氢氧化钠参与下，由亚硝酸乙酯与肼反应制造叠氮化钠：

$$NH_2—NH_2+C_2H_5ONO+NaOH\longrightarrow NaN_3+C_2H_5OH+2H_2O \qquad (7)$$

反应（7）较反应（6）为优，因为反应（7）生成的是钠盐，而不是挥发的和剧毒的叠氮酸。

另一种制备叠氮化钠的广泛采用的方法，是基于氧化亚氮与氨基钠的反应[65]。反应按下述顺序进行：

$$2NH_3+2Na\xrightarrow{300℃}2NaNH_2+H_2 \qquad (8)$$

$$NaNH_2+N_2O\xrightarrow{190—230℃}NaN_3+H_2O \qquad (9a)$$

$$NaNH_2+H_2O\longrightarrow NaOH+NH_3 \qquad (9b)$$

反应（9a）和（9b）系同时进行的．氧化亚氮首先与熔融的氨基钠反应生成叠氮化钠和水蒸汽（9a），随后水蒸汽与另一个分子的氨基钠[●]反应，并将其水解为氢氧化钠和氨（9b）。

有人采用带有示踪原子^{15}N的氧化亚氮，用同位素技术研究了反应（9a）的机理[66,67]。反应过程可用下反应式概括：

$$2NaNH_2+O^{15}NN\xrightarrow{-NaOH,-NH_3}\begin{cases}Na^{15}NNN\ (22\%)\\ NaN^{15}NN\ (78\%)\end{cases}$$

在其他导致生成叠氮酸的反应中，下述几种由于理论上的原因是值得注意的：

在肼或它的衍生物的作用下，由重氮化合物制备叠氮酸及其衍生物和氨的反应，曾为资料[68]所阐明。在反应的中间阶段，生成重氮肼，例如$C_6H_5N_2NHNH_2$，随后它按下述二个平行反应分解：

$$C_6H_5N_2NHNH_2\longrightarrow\begin{cases}C_6H_5NH_2+HN_3\\ C_6H_5N_3+NH_3\end{cases} \qquad (10)$$

在氧化剂作用下，由肼也可制得叠氮酸。这个反应首先由资料[69]提出，该资料以硝酸与肼作用制备叠氮酸。根据资料[70]，在酸性介质中，氯酸盐也能和肼发生类似的反应。有人发现，肼能用电解方法氧化为叠氮酸[71]。此外，根据资料[72]报导，很多其它的氧化剂（如铬酸、高锰酸盐和过氧化氢），只有在羟胺存在下，才能将肼氧化为叠氮酸。反应大概按下式进行：

$$N_2H_4+NH_2OH+2O\longrightarrow HN_3+3H_2O \qquad (11)$$

若干研究者评论了无机叠氮化物的制备方法[73,74]。

§3-2 叠氮化铅

3-2-1 中性叠氮化铅

除雷汞外，叠氮化铅是最重要的起爆药。

● 此处原文误为叠氮化钠。——译者注

叠氮化铅有二种同素异形体[75,37]：α-型是斜方晶系❶，β-型是单斜晶系❷。α-型是稳定晶型。在迅速搅拌下，将叠氮化钠溶液与醋酸铅或硝酸铅溶液作用，可制得α-叠氮化铅。

使叠氮化钠溶液和硝酸铅溶液相互缓慢扩散可制得β-叠氮化铅。将β-型结晶在高温（约160℃）下放置，或者保存在含有α-型结晶的水中[76]，或者与铅盐溶液接触[75]，它都会具有转变成α-型结晶的倾向。

资料[77]报导的二种晶型的叠氮化铅的性质，包括新的密度数据，列于下表。

表 30

晶型	密度	晶胞尺寸（Å）			晶胞中的分子数	生成热 $-\Delta H_f$（千卡/克分子）
		a	*b*	*c*		
斜方晶体	4.71	6.628	11.312	16.256	12	115.5
单斜晶体	4.93	5.090	8.844	17.508	8	115.8

α-型结晶的假密度为1.2。

较早认为β-型结晶的冲击感度较高，现在看来这是不正确的。在论及叠氮化铅爆炸性质这一节中，将较充分地讨论这个问题。

叠氮化铅不溶于氨水，醋酸能引起它分解，但它溶于水和硝酸钠、醋酸钠或醋酸铵的浓溶液。叠氮化铅的溶解度随温度的不同而有颇大的差别。

被某研究者引用的叠氮化铅的溶解度数据如下[78]：

在100毫升水中	18℃时为0.023克
	70℃时为0.090克
在100毫升浓$NaNO_3$溶液中	18℃时为0.125克
	80℃时为0.487克
在100毫升浓CH_3COONa溶液中	18℃时为1.542克
	80℃时为2.020克

由于叠氮化铅在低温和高温下的溶解度有差别，所以它能从水或上述溶液中重结晶，此时得到无色的长针状结晶。

据资料[79]报导，叠氮化铅溶于乙醇胺，但在工业上采用乙醇胺做为重结晶的溶剂并稀释此溶液以得到纯产品的方法，不是实际可行的。

根据资料[80]提出的看法，从水或水溶液中重结晶叠氮化铅不是没有危险的，因为在结晶时，叠氮化铅经常发生爆炸。由于这个原因，实际上叠氮化铅不进行重结晶。这种现象将在第142页予以讨论。

叠氮化铅的比热是[81]：

100℃时为 0.100卡/克·度❸

---

❶ α-型即俗称的短柱状结晶。——译者注

❷ β-型即俗称的针状结晶。——译者注

❸ 此处原文的单位误为卡/克。——译者注

200℃时为　　0.117卡/克·度

250℃时为　　0.116卡/克·度

经测定压成柱状的叠氮化铅的导热系数，在45℃时为 4×10^{-4}卡/厘米·秒·℃[82]。用于实验的药柱的密度是3.62克/厘米^3。

叠氮化铅结晶的维氏硬度值是[81]：

α-叠氮化铅：　　载荷50克时为114公斤/毫米^2

载荷20克时为103公斤/毫米^2

β-叠氮化铅：　　载荷5克时为65公斤/毫米^2

从援引的α-叠氮化铅的硬度数据[83]，证明叠氮化铅结晶比雷汞结晶硬得多。

与叠氮酸相同，叠氮化铅也易于发生氧化和还原反应。它能被大气中的氧部分分解为游离的叠氮酸、氮和氨。当空气中有二氧化碳存在时，能促进此分解反应。在水中煮沸时，叠氮化铅缓慢分解并放出叠氮酸。

在溶有亚硝酸钠的稀硝酸或醋酸的作用下，叠氮化铅能完全分解，其分解产物溶解于溶液中。此反应可用于销毁叠氮化铅废药和残渣，此时采用浓度为15%的硝酸，硝酸中的亚硝酸钠浓度为8%。

在水悬浮液中，叠氮化铅被硫酸铈氧化生成氮：

$$Pb(N_3)_2+2Ce(SO_4)_2\longrightarrow PbSO_4+Ce_2(SO_4)_3+3N_2$$

此反应可用于定量测定叠氮化物。

用叠氮化铅装填的雷管的长期贮存经验表明，叠氮化铅能与铜或黄铜反应，生成对摩擦和冲击很敏感的叠氮化铜。由于这个原因，叠氮化铅只压装在铝和锌的管壳中。

将叠氮化铅暴露在光线下时，被照射的一面很快变黄，但上面一层变化了的叠氮化铅能保护下层不致继续分解，因此光的照射不会改变叠氮化铅的爆炸性质。但如资料〔80〕所指出的，如果在叠氮化铅被光照射时加以搅动，它将严重分解。

某些人的研究证明[84,22,85]，在紫外线照射下，叠氮化铅缓慢分解，但资料〔86〕及〔87〕指出，当照射很强时，可引起叠氮化铅爆炸。另一篇文献〔88〕报导，当闪光的电能为240焦耳，闪光的半衰期为0.8毫秒时，引起叠氮化铅爆炸所需的光强为2.0焦耳/厘米^2。

如若干研究者的研究结果所指出的，用α-粒子、伦琴射线和γ-射线照射叠氮化铅（和其他叠氮化物）时，不引起爆炸[89,90]。但根据资料〔91〕，照射时叠氮化铅发生缓慢分解。

用γ-射线照射过的叠氮化铅，与未照射过的叠氮化铅比较，前者在高温时的分解较后者要快[92]。

叠氮化铅的热安定性很高。在75℃下加热时，头四天失重约0.8%，随后继续加热时，每星期失重0.03～0.05%（参见图30）[93]。在黑暗处于115℃加热叠氮化铅，它在24小时内不发生变化，若温度达170℃，它被加热24小时后有明显的失重。在温度超过200℃下加热叠氮化铅，随加热温度的不同，它经几小时甚至经几分钟后即很快分解并失去爆炸性能。但在光亮处，即使在50℃时仍可观察到叠氮化铅的分解。

一些研究者采用电子显微镜观察到，在高于120℃下加热个别的叠氮化铅结晶（类似叠氮化铬或叠氮化银结晶）时，它分裂为细颗粒，其直径约为10^{-5}厘米，且此时的分解反

应主要在新形成的结晶表面上进行[94,95]。这一现象说明，不能把叠氮化物的热分解当作是表面反应或者是仅仅在大结晶内部进行的过程，由于结晶发生破裂，所以分解反应涉及整个晶体。

根据不同研究者的数据，叠氮化铅的爆发点介于327～360℃间。叠氮化铅试样落于温度为380℃或更高的金属板上时，立即发生爆炸。在迄今已知的炸药的爆发点中，叠氮化铅的爆发点是最高的。

根据资料[96]的数据，以叠氮化钠作用于醋酸铅水溶液所制得的叠氮化铅的爆发点较低（332～336℃），而叠氮化钠作用于硝酸铅水溶液所制得的则较高（339～359℃）。

根据资料[37]，如叠氮化铅热分解的反应用方程式 $p=kt$ 表示，其活化能为38.0千卡/克分子。

有人研究了将空气绝热压缩以引爆糊精叠氮化铅的情况[97]，并估计，50%的爆炸相应于温度990℃●。

另一些人也进行了同样的研究[98]，但他们系用氦气绝热压缩叠氮化铅。他们估计，引爆叠氮化铅所需的最小能量（延滞期为3毫秒时）是0.087卡/厘米^2，而较爆胶（0.15卡/厘米^2）、太安（0.25卡/厘米^2）、特屈儿（0.33卡/厘米^2）爆炸所需的能量为小。

叠氮化铅的爆速甚高，当密度为3.8及4.6时，爆速分别为4500米/秒和5300米/秒[99]。

根据德国的数据，密度为2.75及3.65时，叠氮化铅的爆速分别为3620米/秒及4700米/秒[100]。

叠氮化铅薄片（厚度为0.1～0.5毫米）的爆速为2100米/秒[101]。叠氮化铅的冲击感度比雷汞低，但各研究者引用的落锤实验的数据很不相同。在某些报导中，叠氮化铅与雷汞的冲击感度差别很小，而另一些报导中则差别很大（例如引起叠氮化铅爆炸所需的落高为雷汞的2～3倍）。但叠氮化铅与磨细了的砂子混合时，比雷汞敏感，这说明叠氮化铅的摩擦感度比雷汞高。许多事故也业已证明叠氮化铅具有高的摩擦感度。但在瓷乳钵中摩擦叠氮化铅时，不一定发生爆炸。另一方面，许多自发发生的叠氮化铅的爆炸事故（例如在倾注、称量、干燥甚至单纯的让其放置或结晶时发生的事故），已为人们所知。以前认为，当β-叠氮化铅结晶成为长针状结晶时是特别易于爆炸的。可是，也有人曾制备了长3～4毫米的β-叠氮化铅结晶，而在压碎和破裂它时未发生爆炸[102]。

如上所述，人们已注意到叠氮化铅在结晶时有可能发生爆炸[80]。资料[75]证明了这一点，并且指出，在β-叠氮化铅结晶生长过程中，即当制备叠氮化铅的二种溶液缓慢扩散生成结晶时，也能够发生自发性的爆炸。但分离出来的结晶（其中有些结晶长达4毫米）并未发现其特别敏感。

某些人曾企图确定支配这种现象（即β-叠氮化铅在生长过程中发生爆炸）的条件[103]。他们的试验是在试管中进行的，其结果示于图46。三种溶液●系小心地加入试管中的，以使它们不致相互混合。试管下层是2厘米^{3}的20%的硝酸铅溶液，中层是1厘米^{3}的20%的

● 当系指被绝热压缩的空气的温度。——译者注

● 指NaN_3、$NaNO_3$及$Pb(NO_3)_2$三种溶液。——译者注

硝酸钠溶液，上层是 2 厘米^{3}的10%的叠氮化钠溶液。经$\frac{1}{4}$～$\frac{1}{2}$小时后，在硝酸钠溶液层内生成叠氮化铅结晶。结晶首先在试管壁上出现，随后向试管内部伸展。结晶生长 6～12小时后，通常在系统内发生主要（major）爆炸。在主要爆炸前，有时还发生一系列具有“滴嗒”声的很小的爆炸。

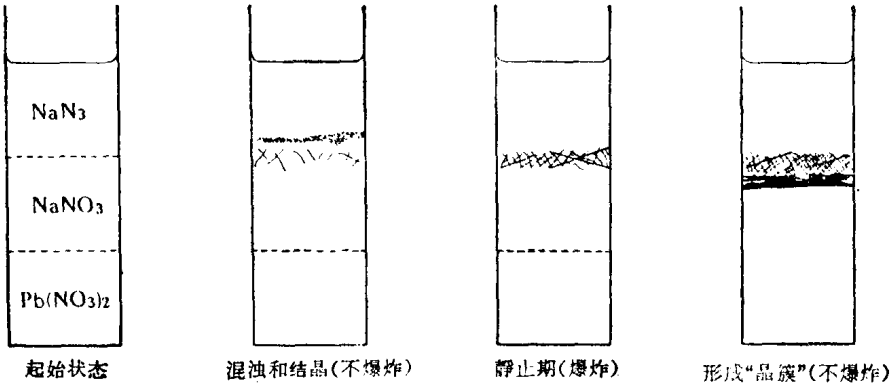


图46　β-叠氮化铅的扩散生长[108]

在很多情况下，都能引起叠氮化铅爆炸。例如将 0.3 厘米^{3}5%的硝酸铅溶液、0.3厘米^3 2%的叠氮化钠溶液和2厘米^{3}水混合，假如不立即生成沉淀，而经过约半小时后才出现结晶，这时在一定的条件下就可能发生自发性的爆炸。在所有结晶发生爆炸的试验中，一般的特征是：结晶周围溶液中叠氮化物的最初浓度仅略高于饱和浓度。当采用浓得多的溶液，而迅速沉析出叠氮化物时，没看到发生过爆炸。略为升高溶液的温度（例如升高 10℃），似乎会增加爆炸的可能性。

当叠氮化铅从其饱和溶液（溶剂为醋酸铵溶液）中结晶时，也会发生自发性的爆炸。一些研究者对这种现象进行了详细的研究[105]。当溶液浓度、温度和冷却条件小心控制时，他们能预测发生自发性爆炸的时间。例如：

浓度为1%的叠氮化铅溶液（溶剂为5%的醋酸铵溶液）经 40～45 分钟后发生爆炸；

采用的叠氮化铅溶液的浓度降为0.6%及0.5%时，发生爆炸的时间分别是经225～255分和约 480 分后。

自发性爆炸不是和生成的大结晶相关的：他们在预测得的发生爆炸的时间之前约 30 分钟，将大结晶过滤出来，结果母液在预测的时间发生爆炸，而过滤出来的叠氮化铅结晶仍然完好无损。

还发现，往溶液中加入少量的糊精、聚乙烯醇或其他亲水性高聚物，能阻止爆炸发生。据知道这些化合物能改变某些物质（包括叠氮化铅）的结晶习性。

显然，爆炸是与结晶的最初阶段有关的。

据资料[91]报导，α-叠氮化铅生长时，例如在叠氮化铅的过饱和溶液（溶剂为醋酸铵溶液）内加入α-叠氮化铅晶种以生成α-型结晶时，也能发生自发性爆炸。对于叠氮化汞，有时候对于叠氮化镉，也已看到过发生自发性爆炸。

据资料[96]报导，当用叠氮化钠与醋酸铅制造叠氮化铅，而反应液浓度偏高（10%或

更高）时，也能发生自发性爆炸。

制造叠氮化铅时，应力图使其沉析为小颗粒的、很规则的流散性结晶，其长度应不超过 0.1 毫米。

如上所指出的，往制造叠氮化铅的溶液中加入糊精，使叠氮化铅的制造和应用获得了重大的进展。

溶液中存在糊精，有利于沉析出细小的、大小相等的短柱状结晶。放大了的糊精叠氮化铅结晶示于图 47，图 48 所示的是普通叠氮化铅结晶，以供比较。根据资料〔96〕，明胶也具有与糊精同样的作用。从含有明胶的溶液中沉淀出的叠氮化铅比从不加胶体物质的溶液中沉淀出的叠氮化铅的摩擦感度为低。

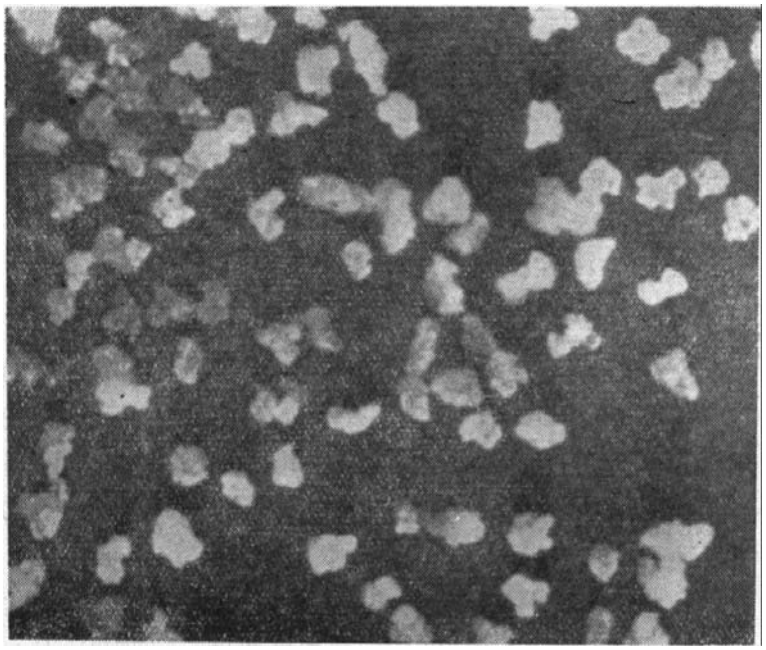


图47　在糊精存在下沉淀出的用于雷管中的叠氮化铅(放大75倍)〔104〕

湿叠氮化铅的感度不比干产品的感度低很多。根据资料〔80〕，30%的水含量不使叠氮化铅变得钝感。

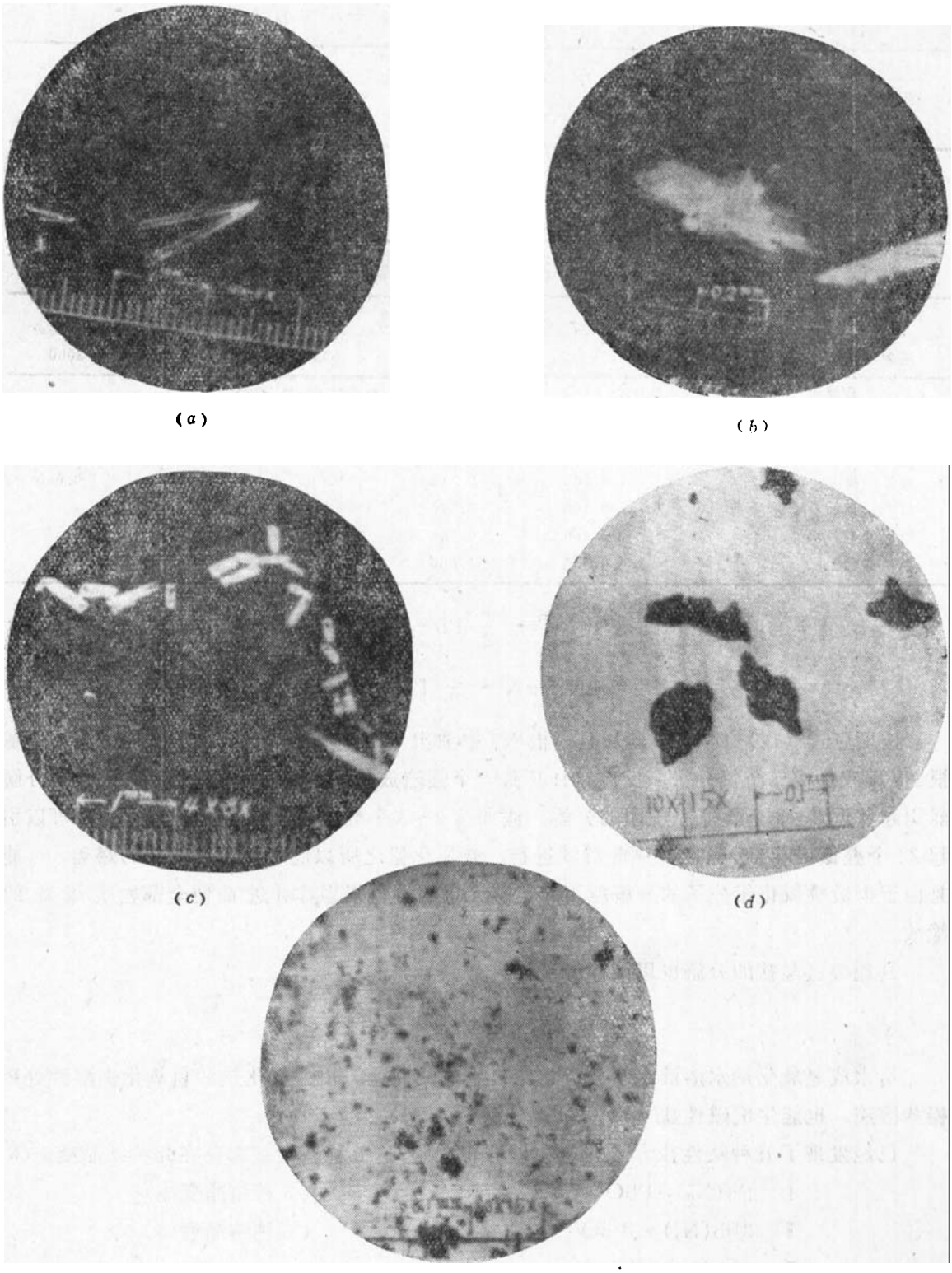
在研究了叠氮化铅在室温下及在－190°C下的冲击感度后发现〔81〕，用冲击引爆叠氮化铅时，所需的能量在低温下较在室温下要高 10～15%（表 31）。

叠氮化铅的缺点是难于用火焰引燃。由于这个原因，它通常与斯蒂芬酸铅（一种特别易于引燃的起爆药）混合，或者在雷管的叠氮化铅装药上覆盖一层斯蒂芬酸铅。这一层斯蒂芬酸铅不仅能促使叠氮化铅着火，而且保护它免受二氧化碳的作用。用电火花也难于引燃叠氮化铅〔106〕。

叠氮化铅能很快由燃烧转为爆轰。因此，采用很少量的叠氮化铅，即能起爆其他炸药。故叠氮化铅虽不能用于火帽，但很适于装填雷管。

已经测定了起爆 0.4 克松散装注的及压装的太安所需的几种起爆药的极限药量〔93〕，其值见表 32。

根据资料〔107〕，叠氮化铅的分解按下述方式进行：



(a)　(b)

(c)　(d)

(e)

图48　在不同条件下沉淀出的叠氮化铅[98]

(a)—由高浓度的醋酸铅溶液(10%)和低浓度的叠氮化钠溶液(4%)沉淀出的结晶；(b)—由低浓度的醋酸铅溶液(4%)和高浓度的叠氮化钠溶液(10%)沉淀出的结晶；(c)—由低浓度的醋酸铅溶液(4%)和低浓度的叠氮化钠溶液(2%)沉淀出的结晶；(d)—在5%的明胶存在下，由高浓度的醋酸铅溶液(25%)和高浓度的叠氮化钠溶液(10%)沉淀出的结晶；(e)—在5%的明胶存在下，由高浓度的硝酸铅溶液(25%)和高浓度的叠氮化钠溶液(10%)沉淀出的结晶(很细的结晶)。

表31　用冲击能引爆叠氮化铅药柱所需的能量

药粒重(毫克)	比　能　(卡/克)		能量差(卡/克)
	20℃	-190℃	
0.35	119	134	15
0.42	104	117	13
0.51	93	107	14

表32　各种起爆药的起爆能力

太安压药压力(公斤/厘米²)	0	2000	2000	2000	2000
起爆药压药压力(公斤/厘米²)	0	0	500	1000	2000
起爆药	极限起爆药量(克)				
叠氮化铅(工业)	0.040	0.170	0.050	0.050	0.040
叠氮化铅(重结晶)	0.015	0.100	0.010	0.010	0.010
叠氮化银	0.005	0.110	0.005	0.005	0.005
雷　汞	0.300	0.330		压死	
特屈拉辛	0.160	0.250		压死	
斯蒂芬酸铅	0.550	1.000		不爆轰	

$$\frac{1}{2}\,Pb_2^{\oplus}+N_3^{\ominus}\rightarrow\ \frac{1}{2}\,Pb+N_2+N-51\text{ 千卡} \qquad (12)$$

$$\frac{1}{2}\,Pb^{2\oplus}+N_3^{\ominus}+N\rightarrow\frac{1}{2}Pb+2N_2+157\text{ 千卡} \qquad (13)$$●

按反应式（12）及（13），从叠氮根 $N_3^{\ominus}$ 中放出一个氮原子，此氮原子再与另一个叠氮根 $N_3^{\ominus}$ 反应生成二个氮分子。反应（13）是一个强烈放热反应，因此一个叠氮原子团的分解能引起邻近 2～3 个叠氮原子团的分解。假如这 2～3 个叠氮原子团系同时分解，则可以引起 22 个叠氮根 $N_3^{\ominus}$ 分解，并循此继续进行。叠氮化铅之所以能很快由燃烧转为爆轰，可能是由于少数叠氮化铅分子的分解能引起足够大量的叠氮根爆炸并进而使全部物质爆炸的缘故。

其他叠氮酸盐的分解也以同样的过程进行。

3-2-2　碱性叠氮化铅

用水或氢氧化钠水溶液水解叠氮化铅，生成碱性盐。用叠氮化钠和氢氧化钠溶液处理铅盐溶液，也能生成碱性盐。

已经发现了五种碱性盐[108]。伦琴射线分析确定，这五种碱性盐都存在几种结晶变态体。

Ⅰ　$Pb(N_3)_2\cdot PbO$　　（3 种结晶变体）

Ⅱ　$3Pb(N_3)_2\cdot 5PbO$　　（3 种结晶变体）

Ⅲ　$2Pb(N_3)_2\cdot 5PbO$

Ⅳ　$2Pb(N_3)_2\cdot 7H_2O$

Ⅴ　$Pb(N_3)_2\cdot n\,PbO$　　（$n=4\sim9$）

● 反应（13）原文误为：$\frac{1}{2}\,Pb^{2\oplus}+N_3^{\ominus}\longrightarrow\ \frac{1}{2}\,Pb+2N_2+157$千卡。——译者注

§3-3 叠氮化铅的制造

3-3-1 德 国 法

工业上制造叠氮化铅，系以叠氮化钠水溶液与硝酸铅水溶液作用。根据德国某工厂制造叠氮化铅方法的说明[109]，此反应系于开式不锈钢反应器内进行，反应器有用热水加热的夹套和搅拌器，此搅拌器能提升至反应器外（图49）。反应器能倾斜，以便将料卸空。因此，它的上部边缘有一个流出嘴，以使内容物易于倾出。反应器的大小是每批能投料 4.5 公斤硝酸铅（配成浓度为 9～10%的溶液）。制备叠氮化铅时，先将硝酸铅溶液加入反应器中，加热至 50℃，然后用氢氧化钠将溶液中和至 pH 值约等于 4（以甲基橙为指示剂），再加入与少量水混合的 150 克糊精。糊精的水溶液或水悬浮液在使用前应当用倾析法除去像沙子这一类的机械杂质。

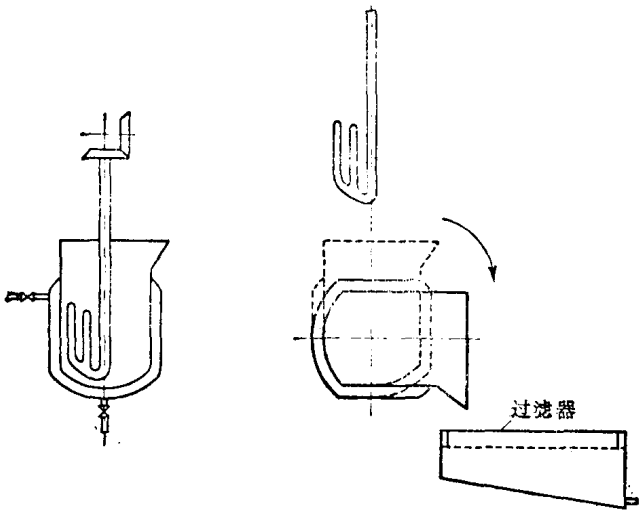


图49 制造叠氮化铅和其他起爆药（特屈拉辛，斯蒂芬酸铅和苦味酸铅）的反应器的结构和操作图

随后，往反应器中加入 1.5 公斤叠氮化钠（系配成浓度为 2.7～3.0%的水溶液）。叠氮化钠水溶液应为碱性（以酚酞为指示剂时，每 50 厘米^{3}溶液需用 8～10 厘米^3 $1.0N$ 的硫酸中和）。如溶液的碱度过低，应往溶液中加入计算量的氢氧化钠。将上述量的叠氮化钠水溶液加入反应器中，需时一小时，加入时的温度保持在50℃。

二种溶液混合后，停止搅拌，以令生成的叠氮化铅沉淀，然后将沉淀上部的液体倾析出来，再用水流将固体冲洗至拉伸在框架上的布过滤器上。在过滤器上，用大量水洗涤叠氮化铅。随后将装有叠氮化铅的过滤器放于胶木容器内，并送往贮存室。

叠氮化铅的干燥和筛选与雷汞相同，这在上一章中已有叙述。在干燥架上，每次约干燥 1.2 公斤叠氮化铅，干燥温度为 65～70℃。

溶液中或悬浮液中的叠氮化铅残渣的销毁，在工业上是一个很重要的问题。

利用叠氮酸与亚硝酸的反应（第 138 页）来销毁叠氮化铅残渣。

3-3-2 制造叠氮化铅的连续法[110,111]

连续法系将硝酸铅溶液和叠氮化钠溶液按当量比连续的加入反应塔（图50）的上部，

而叠氮化铅悬浮液则连续自塔底流出。在塔内，反应混合物与吹入的空气逆向流动。

1. 纯度不高于95%的叠氮化铅

（1）沉淀　在一个溶解器内，制备叠氮化钠的蒸馏水溶液，随后往其中加入氢氧化钠水溶液。加入的氢氧化钠的量视所生产的叠氮化铅的量而定。这样制得的叠氮化钠水溶液通过一个过滤器加入位于上层楼的接收槽中，并在此被加热至反应温度（根据某些资料[112]，最适宜的温度是36±1℃。过高的温度会生成不规则的细结晶）。在另一个溶解器中，制备硝酸铅的蒸馏水溶液，此溶液过滤后送入接收槽，再往溶液中加入适量的溶于水中的糊精，然后将溶液加热至反应温度。沉淀反应开始前，沉淀塔应充以热蒸馏水（水的温度与所要求的沉淀温度相同），并接通空气搅拌开关，随后依次开启供应硝酸铅溶液和叠氮化钠溶液的流量计。经几分钟后，调整卸料软管上的夹子，以使沉淀塔的液位高度不变，即令由沉淀塔流出的含有结晶的母液量等于加入沉淀塔的溶液量。由沉淀塔流出的悬浮液进入真空过滤器。

当一个真空过滤器上收集有足够量的叠氮化铅后，由沉淀塔流出的悬浮液送至第二个真空过滤器。过滤器上的叠氮化铅用蒸馏水洗涤，直至不呈碱性。当第二个真空过滤器收集有足够量的叠氮化铅后，由沉淀塔流出的悬浮液立即重新送入第一个真空过滤器。每次收集在过滤器上的叠氮化铅，都应洗涤至不呈碱性。

叠氮化铅开始沉淀后，就应在显微镜下频繁的检查叠氮化铅结晶的结构。叠氮化铅系沉淀为球状结晶（图51）。

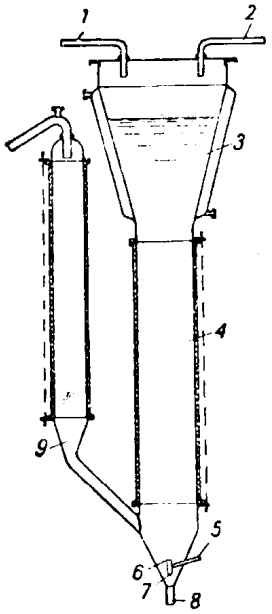


图50　连续制造重金属叠氮化物和斯蒂芬酸铅的反应塔[110]

1，2—反应液入口；　3，4—反应塔；5—带有排气口的空气喷嘴；6和7—分别为空气喷嘴的上指向和下指向；8—排出口；9—溢流口。

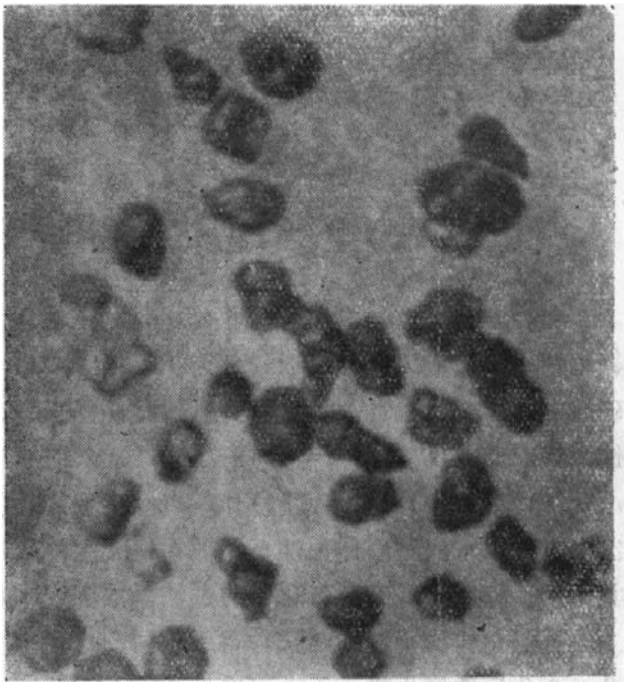


图51　用连续法制得的叠氮化铅[111]

由真空过滤器流出的母液和洗涤水送往销毁池。

（2）设备的清洗和废液的销毁　叠氮化铅沉淀完毕后，沉淀塔和真空过滤器必须用水彻底清洗。清洗时，沉淀塔先充水，然后加入硝酸和亚硝酸钠，并用空气搅拌半小时，再将塔内的洗水排除，并重新用水将塔洗濯以除去存留的残酸。

制造叠氮化铅和刷洗设备产生的母液和洗涤水，都带有一些叠氮化铅。因此，所有这些母液和洗涤水应收集在一个池中，并往池中加入硝酸和亚硝酸钠，然后搅拌液体半小时。叠氮化铅破坏后，酸性废水（不再具有爆炸性）送往销毁池或阴沟。

（3）干燥和筛选　经洗涤后的叠氮化铅，在仍然是潮湿时，即由过滤器卸下装入桶中，再送往隔离的干燥工房。叠氮化铅干燥时，在托盘中铺成薄层，盘用导电橡皮覆盖。干燥用的热空气系由另一个工房供给。

叠氮化铅干燥好后，往干燥工房通入短时间的冷空气，以将叠氮化铅冷却至周围温度和带走由于高于室温而含于空气中的水分。

随后，将叠氮化铅装入放在防爆墙后的组合箱（Composition box）中。叠氮化铅的筛选系在一隔离工房中在一种特殊的振动筛上进行。操作人员在防爆墙后的安全地点，将叠氮化铅从箱中倾至振动筛漏斗上。筛选后的叠氮化铅收集在放置于振动筛下的空箱中。

2. 纯度高于95%的叠氮化铅

纯叠氮化铅也能用上述同样的设备生产，但此时是用糊精醋酸铅代替硝酸铅，沉淀温度较制造工业叠氮化铅（纯度小于95%）时为低。所有其他操作均如上述。

§3-4 叠氮化银

叠氮化银略吸湿，在室温下的潮湿大气中，它的吸湿量约达2%。

叠氮化银是一种很猛烈的起爆药，它的起爆能力几乎与叠氮化铅相等（参见表32）。

资料〔113〕及〔84〕指出，叠氮化银缓慢热分解时，形成金属核心。这些研究是用光学显微镜进行的。

晚近，应用电子显微镜进行的研究〔114〕证明了上述观察到的实验结果，还发现，叠氮化银缓慢热分解的结果能放出银。在分解的早期，生成银含量高于叠氮化银的中间化合物。仅在分解最后阶段放出的纯金属具有明显的定向结构，其颗粒大小为0.1×0.1×0.05毫微米。

与叠氮化铅一样，叠氮化银在紫外线照射下也发生分解。如照射强度足够大，晶体可发生爆炸（参见第141页）。

有人研究了叠氮化银在短时间的强烈照射下发生的爆炸〔86,87〕。当闪光的电能为310焦耳及闪光的半衰期为0.8毫秒时，引起叠氮化银爆炸所需的光强是2.6焦耳/厘米^2。

后来又有人研究了同样的课题，并得出，引起叠氮化银爆炸所需的能量应大于8×10^{-4}卡/毫米^{2}结晶表面〔115〕。

上述研究者指出，在照射作用下发生的叠氮化银的分解具有热分解的特征，为表面一薄层结晶所吸收的光能，在一个很短的时间间隔内$\left(\text{小于}\frac{1}{50}\text{微秒}\right)$即转化为热能，因此，

照射时发生的爆炸也是由通常的热机理引起。

但也有人认为[116]，其他可能的机理，包括直接的光化学分解机理，也应予以考虑。在这方面，许多研究者业已进行了很多实验。

例如，根据资料[117]，当在光学显微镜下观察那些已被闪光照射但未发生爆炸或破裂的结晶的表面时，可以看到在被照射的那一面，结晶变得很黑，而且存在很多不规则而平行的裂缝。在结晶的另一面，没有发现裂缝，这说明射线仅穿透结晶内一个甚短的距离。

有人测定了叠氮化银自吸收光能至结晶引燃这一段的时间，结果表明小于20微秒[117,118]。

如用赤鲜红● 染料将叠氮化银染色以使其对照射敏感[117]，则它对光引发的感度约可为普通叠氮化银的2.5倍。有人研究了与金粉混合的叠氮化银的感度，指出引起叠氮化银爆炸所需的临界光能量由于混有金粉而减小。当混合物含有28%（重量百分数）的金粉时，可产生最大的效果[119]。

有的研究者认为，上述的和其他的研究结果表明，用闪光引发的叠氮化银的分解可能具有真正的光化学反应的特征[116]。他们还对叠氮化物的光化学分解的引发，提出下述机理：

$$N_3^{\ominus} \underset{\longleftarrow}{\overset{h\nu}{\longrightarrow}} N_3 + e$$

即生成一个叠氮基。

但是，要由表面层的分解发展成为爆炸则取决于热因素，即取决于反应放出的热大于加热反应物本身与传导等所损失的热。叠氮化物分解所放出的热足以使其表面熔化，并且引起依靠本身所放的热即能维持于热状态的反应。

如果假定金微粒的作用有如一个电子捕获器，则能够解释金粉对叠氮化银的敏化作用。

一些人研究了叠氮化银的物理化学性质[57,140]，指出它的熔点是300°C。根据某些研究者最近的见解，叠氮化银的爆炸分解是涉及离子和电子的各过程产生的结果，而这些过程是由于晶格中存在薄弱点和缺陷引起的[22]。这些研究者曾使氰化银 $Ag_2(CN)_2$ 与叠氮化银结合。$(CN)_2^{2\ominus}$ 离子具有与 $N_3^{\ominus}$ 离子同样的电子配置，而且大概具有与 $N_3^{\ominus}$ 离子相同的线性结构和相近的大小。

氰化银的存在增加叠氮化银在高温下的感度，敏化了的叠氮化银比普通的叠氮化银，在较低的温度下即能发生爆炸，且感应期● 较短：

	引爆条件	最低爆发点
纯 AgN_3	在260°C下经感应期280分被引爆	340°C
由含10% $Ag_2(CN_2)_2$ 溶液中	经感应期10分被引爆	

● 赤鲜红即四碘荧光素，实验式为$C_{28}H_8O_5I_4$。——译者注

● 即延滞期。——译者注

沉淀出的 AgN_3		
由含高于10% $Ag_2(CN_2)_2$ 溶液	经感应期 1 分	270℃
中沉淀出的 AgN_3	引爆	

上述研究者还研究了叠氮化银的分解动力学：

$2AgN_3 \longrightarrow 2Ag + 3N_2 + 148$千卡（在 230～300℃时）

并得出下述近似方程式：

$$\frac{d(N_2)}{dt} = k\,(AgN_3)^{2/3}$$

分解反应的活化能是 35千卡/克分子。

叠氮化银的电导率很高，温度高于 160℃时，其值可用下式计算：

$$\sigma = 1.60 \exp\,(-10.7\text{千卡}/RT)$$

由此可知，在叠氮化银内，可能有阳离子移动。这些研究者推测，这是叠氮化银具有起爆性能的原因。

其他研究者引用了下述的叠氮化银热分解的活化能数据：

40.0千卡/克分子[121]

29.0千卡/克分子[122]

44.0千卡/克分子（低于 190℃时）[123]

31.0千卡/克分子（高于 190℃时）[123]

叠氮化银的爆发点是 273℃，即较叠氮化铅的爆发点低得多，前者的冲击感度也比后者较低。据资料[124]报导，落锤重 0.5 公斤时，引起叠氮化银爆炸所需的落高是 77.7 厘米，而对于雷汞，落高 12.7 厘米即已足够。

叠氮化银薄片（厚度 0.1～0.5 毫米）的爆速约为 1550米/秒，在密闭空间内，同样的薄片的爆速约为 1700米/秒[101]。

叠氮化银可用与制造叠氮化铅相同的方法，即以叠氮化钠水溶液与硝酸银水溶液作用制得。

§3-5 叠氮化铜

由于叠氮化铅与铜或铜合金长期作用时能生成叠氮化铜和叠氮化亚铜，所以叠氮化铜 $Cu(N_3)_2$ 具有颇大的实际意义。

以叠氮化钠水溶液作用于硫酸铜水溶液，制得了叠氮化铜[41]，但得到的是叠氮化铜的水合物。在乙醇溶液中，以叠氮化锂与硝酸铜反应，制得了无水的叠氮化铜——一种棕黑而略带红色的沉淀物[125]。另一个制造叠氮化铜的方法系在水介质中以叠氮酸与金属铜反应。

资料[44]曾经描述过绿叠氮化铜，它系以叠氮酸作用于氢氧化铜或氧化铜制得。有时它呈灰色。

叠氮化铜不溶于水，但溶于稀酸和醋酸中，它能被浓硫酸分解并放出氮，它溶于氨水和脂肪族胺的水溶液并形成络盐。

叠氮化铜在水中沸腾时，能发生水解并生成碱性叠氮化铜[80]。长时间连续的煮沸叠氮化铜，引起它完全水解为氧化铜和游离酸。黑叠氮化铜暴露于空气的作用下2个月后，全部转变为黄色的碱性盐。这一点将在后面讨论。

叠氮化铜的爆发点为202～205℃。干燥的叠氮化铜，特别是绿叠氮化铜，对摩擦异常敏感，当与它接触时经常发生爆炸。叠氮化铜对冲击也很敏感，二公斤的落锤从低于1厘米高处落下，即能引起绿叠氮化铜爆炸；从约为1厘米高处落下能引起黑叠氮化铜爆炸。

叠氮化铜的爆速在5000米/秒和5500米/秒之间。

资料[125]强调指出叠氮化铜的特别强的起爆能力，仅0.0004克叠氮化铜即足以起爆太安。

制得的碱性叠氮化铜 $Cu(OH)N_3$ 是黄色的。它对摩擦和冲击的感度均较低。一公斤重的落锤从7～8厘米高处落下时能引起它爆炸。它的爆发点与中性叠氮化铜相同（203～205℃）。

叠氮化铜的络盐也是炸药。络盐 $[Cu(NH_3)_4](N_3)_2$ 的冲击感度比叠氮化铜本身低得多。锂-铜络盐 $Li_4[Cu(N_3)_6]$ 具有特别强的起爆能力。

§3-6 其他金属叠氮化物

以叠氮酸的乙醚溶液作用于干燥的金属碳酸盐，制得了镍、钴、锌和镁的叠氮化物；以叠氮化钠与硫酸亚铜溶液反应，制得了叠氮化亚铜——一种浅灰色的沉淀[126]。

但是，没能制得叠氮化铁，因为它形成碱性叠氮化铁。由氢氧化铬和叠氮酸制得了一种络合物，它不含铬离子和 $N_3^{\ominus}$ 离子，可能具有络合物的分子式 $[Cr(N_3)_4]H$。

人们对各种金属叠氮化物的爆炸性质进行了广泛的研究（表33）。叠氮化亚铜对冲击的高度敏感是值得注意的。

表33 叠氮化物的爆炸性质[126]

叠氮化物	爆发点(℃)	冲击感度（功，公斤·米/厘米²）	极限起爆药量(克)	
			梯恩梯	特屈儿
银	273	13.97	0.07	0.02
铅	327	4.76	0.09	0.025
亚汞	281	4.76	0.145	0.045
镉	291	18.54	0.04	0.01
锌	289	17.53		
亚铜	174	2.66	0.095	0.025
镍	200	5.46		
钴	148	5.88		
镁	203	6.30		
钡	152	7.70		
锶	169	9.10		
钙	158	10.14		
锂	245	（不爆炸）		
铊	320	16.18	0.115	0.07

同叠氮化铅一样，叠氮化汞有二种同素异形体：α-型（斜方晶系）和β-型（单斜晶系）[75,87]。β-叠氮化汞的制法与β-叠氮化铅相同，即通过反应液缓慢扩散制得。叠氮化汞结晶时，能发生自发性爆炸。自热的水溶液中结晶时，叠氮化汞也能发生爆炸。

有人研究了叠氮化亚汞的物理性质[33]和光化学分解[26]，求得其分解反应的活化能为8.4千卡/克分子。

在各种实验条件下，例如将一根金属镉棒浸于叠氮酸中而在棒表面生成叠氮化镉时，叠氮化镉可能自发性地爆炸[127]。

图52为表示各种叠氮化物的生成热与其爆速的关系的曲线[128]。表34为若干叠氮化物的生成热和分解热[57]。

表 34

叠氮化物	生成热 $-\Delta H_f$(千卡/克分子)
气态HN_3	-71.66
液态HN_3	-64.37
LiN_3	- 2.58
NaN_3	- 5.08
KN_3	- 0.33
RbN_3	+ 0.07
CsN_3	+ 2.37
NH_4N_3	-26.79
CaN_6	-11.03
SiN_6	- 1.72
BaN_6	+ 5.32
CuN_3	-67.23
CuN_6	-140.4
AgN_3	-74.17
Hg_2N_6	-141.5
TlN_3	-55.78
PbN_6	-115.5
CdN_6	约-108

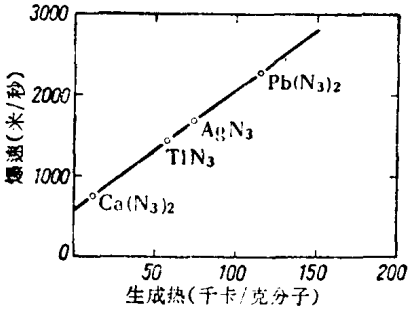


图52 叠氮化物的生成热和爆速的关系[128]

当然，叠氮化物分解为金属和氮的分解热ΔH与生成热的数值相等但符号相反，即$\Delta H = -\Delta H_f$。

就被光引爆的感度而论，一价金属的叠氮化物可如下排列：

$$KN_3 < TlN_3 < AgN_3 < CuN_3$$

根据资料[129]的数据，其相应值是：TlN_3为92焦耳；AgN_3为39焦耳；CuN_3为12焦耳。

上面未提及的叠氮化物的活化能列于表35。

有人详细地研究了叠氮化亚铊的性质[120]。

叠氮化亚铊是黄色结晶物质，熔点为334°C。伦琴射线分析所测定的叠氮化亚铊的结晶结构指出，TlN_3与KN_3及RbN_3具有类质同晶型现象。

叠氮化亚铊对光的作用敏感，在光的作用下，它分解放出金属铊。

将试样放在加热了的金属板上测得的叠氮化亚铊的爆发点是490°C。研究者们计算出

表 35

叠氮化物	活化能(千卡/克分子)	数 据 来 源
NaN_3	34.0	文献[130]
KN_3	36.0	文献[130]
$Ba(N_3)_2$	21.0-27.0	文献[22]
$Sr(N_3)_2$	20.0	文献[131]
$Ca(N_3)_2$	18.0	文献[132]
$Cu(N_3)$	26.5	文献[133]

的叠氮化亚铊预爆态的活化能，据说约为 40千卡/克分子。

往铊盐中导入二价阴离子，例如硫化亚铊 Tl_2S，能使晶格产生缺陷。按照现代的观点，叠氮化物的爆炸分解是由于晶格内的薄弱点和缺陷所引起的[22]。由于晶格中存在因加入硫化亚铊而人为造成的缺陷，可使叠氮化亚铊的爆发点降低，例如含 18%硫化亚铊的叠氮化亚铊的爆发点降至 420°C。

有人研究了在波长为 3200～3800 Å的紫外光的作用下叠氮化亚铊的分解[134]。采用低温分光光度计，观察到了叠氮化亚铊的二个波长分别为 3415 Å及 3348 Å的受激谱带（尼克蒂恩（Nikitine）和格罗斯（Gross）法）。研究者采用布鲁斯特法（Brewster angle method）测定了叠氮化亚铊的折射率，估计了电子的能级。光化学分解的结果影响了叠氮化亚铊电子的能级和光电导率的测定[33]。

叠氮化亚铊分解的总反应是：

$$2TlN_3 \longrightarrow 2Tl + 3N_2$$

在表面发生的反应生成氮：

$$2N_3 \longrightarrow 3N_2$$

求得分解反应的活化能是 3.2±0.1千卡/克分子。研究者们提出的光化学分解的机理如下：

$N_3 + h\nu \longrightarrow N_3^*$	（形成激发子(exciton)）
$N_3^* \longrightarrow N_3 + q$	（激发子恢复为基态）
$N_3^* \longrightarrow N_3 + e$	（由于光解形成的激发子热解离）
$N_3 + e \longrightarrow N_3$	（电子和阳性“穴”(hole)重新结合）
$2N_3 \longrightarrow 3N_2 + Q$	（两个阳性“穴”结合）
$Tl_n + Tl^{\oplus} + e \longrightarrow Tl_{n+1}$	（金属正离子捕获电子形成金属原子）

叠氮化亚铊的电导很高，其值为 $6-5\times10^{-5}$/275°C（即比 KN_3 的电导大一百万倍）。

德国曾研究了钠、钙、锶和钡的叠氮化物的爆炸性质[135]。这些叠氮化物与铅、银和铜的叠氮化物显著不同，它们不显示起爆药的性质。其中三种叠氮化物● 都能用电火花、灼热的金属丝或黑药火焰引燃。叠氮化钙能非常快的燃烧，且具有明显的炸药性质。较大量的叠氮化钙在密闭桶内点燃时，可能发生爆炸，而叠氮化锶和叠氮化钡只能猛烈燃烧。在雷管作用下，叠氮化钙能发生爆轰。在同样的条件下，叠氮化钠不分解。在 3#标准雷管

● 可能是指钙、锶、钡三种叠氮化物。——译者注

作用下，另外的叠氮化物● 发生微弱的分解。上述四种叠氮化物最重要的性质列于表36。

表 36

叠氮化物	爆发点(℃)	铅铸扩张值(厘米³)	分解热(千卡/克分子)
钠	低于300℃时不着火	0	—
钙	171-176	120	—
锶	190-202	30-90	—
钡	190-200	25-30	13-14

一些人研究了叠氮化钡和叠氮化钾的光化学分解[22,85]。最初它们得出光分解的速度与照射强度的平方成正比。

在较晚近的研究中[136]，人们测定了叠氮化钡分解时放出氮气的速度，并将其作为判定光解速度的标准，研究证明叠氮化物的光化学分解反应比以前所指出的要复杂。包含生成激发子和阳性“穴”且二者相互反应的光分解的机理已被系统的阐述过。

根据资料[137]，叠氮化钡的冲击感度甚低（2公斤落锤及落高为100厘米时，爆炸百分数是14%），但它对摩擦很敏感。叠氮化钡不具有起爆药的性质，但是大量的叠氮化钡能发生很猛烈的燃烧。叠氮化钡的毒性很小，但在强酸存在下，它分解放出剧毒的叠氮酸。

叠氮化锶具有与叠氮化钡相似的性质，但它甚至对弱酸的作用也特别敏感（例如它与CO_2作用生成$SrCO_3$），且易于水解。

在无线电工业中，叠氮化钡和叠氮化锶用于制造电子管。

有人推荐了二个制造叠氮化钡的方法，其中的一个是基于在氢氧化钡的参与下，以亚硝酸乙酯与肼作用：将19.5公斤亚硝酸乙酯用冷冻盐水冷却至－15℃，然后加入预先也冷却至－15℃的31公斤氢氧化钡和100升10%水合肼的混合物，加料速度为4升/小时。将全部反应物搅拌10小时，乃逐步达到室温。往反应液中通入CO_2气流，以沉淀过量的钡盐。将溶液过滤，除去碳酸钡。滤液经大大提浓后，往其中加入乙醇，叠氮化钡即沉淀出来。用上述原料可制得12.6公斤叠氮化钡，即实际得率为理论得率的44%，有时得率可提高至55%。另一个制备叠氮化钡的方法是基于$Ba(ClO_4)_2$和KN_3的复分解反应。反应后，难溶的$KClO_4$沉淀出来，而BaN_6溶于反应液中。此法制得的产品纯度较低，不适宜用于制造电子管。

叠氮化钠受热时分解（见前，第154页和表36），但它的冲击感度和摩擦感度低，在运输条例中，它不列为炸药。根据资料[138]，叠氮化铷的冲击感度和摩擦感度比叠氮化钠高得多，这是由于叠氮化铷中氮原子的轨道半径比叠氮化钠中的要小得多的缘故。

资料[1]曾报导制得了叠氮化铵，但未报导其爆炸性质。资料[139]报导了叠氮化铵的爆炸性质，发现叠氮化铵是一个吸热化合物，其生成热$-\Delta H_f=-19.0$千卡/克分子。

据资料[140]报导，叠氮化铵的爆炸分解按下反应式进行：

● 可能是指锶、钡二种叠氮化物。——译者注

$$2NH_4N_3 \longrightarrow 3N_2 + H_2 + 2NH_3 + 502\text{千卡/公斤}$$

气体体积(V_0)	1148升/公斤
爆温（t）	1350～1400°C
比压（f）	7290米

由于叠氮化铵具有低的爆温，且又能生成大量气体产物和具有高的比压，故曾提议将它用做推进剂。但由于叠氮化铵的挥发性大，故阻碍了它在实际中的应用。

含有氨（"胺"）的叠氮化络盐，将在后面（第188页）叙述。

在其他无机叠氮化物中，曾为人制得的叠氮化硼 $B(N_3)_3$ 和叠氮化硅 $Si(N_3)_4$ 是有意义的[141]。还有人曾制得了一种猛烈的炸药"叠氮化磷" P_3N_{21}[142]。早在1915年，人们就阐述过由 SO_2Cl_2 和 NaN_3 来制造 $SO_2(N_3)_2$[143]。以 SO_2 作用于 KN_3，有人制得了一种加成化合物 $KN_3 \cdot 2SO_3$[144]，当加热时，此化合物转化成二磺酰叠氮化物 $S_2O_5(N_3)_2$，后者是一种猛烈的爆炸物质。最近的资料阐述过硅的叠氮化物[145]，例如 $(CH_3)_2Si(N_3)_2$●。

卤素的叠氮化物，例如 IN_3、BrN_3、ClN_3、FN_3 也为人所知，但它们是很不安定的。

资料[74]对无机叠氮化物的物理和化学进行了广泛的评述。

§3-7 有机叠氮化物

为了寻求猛烈的炸药，人们进行过将叠氮基—N_3导入有机化合物分子中的尝试。一般说来，这会显著增加这些有机物的摩擦感度和冲击感度，以致使得它们不能应用。而且，爆炸能量的增高与制造这些化合物所增加的费用并不总是相称的。

叠氮乙醇硝酸酯 $N_3 \cdot CH_2CH_2 \cdot ONO_2$（Ⅱ）是有机脂肪族叠氮化物和硝酸酯的一个例子。通过如下步骤曾制得了此化合物[146]：

$$\underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{\displaystyle CH_2Cl}{|}} \xrightarrow{NaN_3} \underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{\displaystyle CH_2N_3}{|}} \longrightarrow \underset{\displaystyle CH_2ONO_2}{\overset{\displaystyle CH_2N_3}{|}}$$

I　　II

化合物（Ⅰ）曾为人所制得[147]。化合物Ⅰ是一个性质类似于硝化甘油的液体炸药：它的铅铸扩张值与硝化甘油相同，其爆速在2000米/秒到6550米/秒间变化（在直径为17/21毫米的铅管内）。此化合物与硝酸铵的混合物的铅铸扩张值和爆速甚至比硝化甘油和硝酸铵的类似混合物要大。叠氮乙醇硝酸酯的冲击感度比硝化甘油高。叠氮乙醇硝酸酯在密封容器内的爆发点为190°C。根据有关资料，叠氮乙醇（Ⅰ）本身也是一个炸药，其铅铸扩张值为130厘米^3。

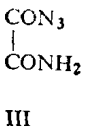
含有$-CON_3$基团的叠氮化物很少受到人们的注意，这类化合物实际应用的可能性很小，它们可由亚硝酸作用于酰肼或者叠氮化钠作用于酰氯制得：

$$\begin{array}{l} R-CONHNH_2 \xrightarrow{HONO} R-CON_3 \\ R-COCl \xrightarrow{NaN_3} \end{array}$$

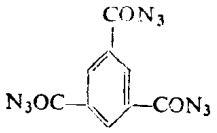
某些有机叠氮化物能发生所谓库尔修斯重排，重排的结果失去氮而生成异氰酸酯。

● 此化合物的名称是：二叠氮基二甲基硅。——译者注

具有起爆性能的有机叠氮化物可以下述物质为例说明[148]：叠氮乙二酰胺（Ⅲ）和三叠氮-对称-苯三甲酰（Ⅳ）：



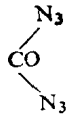
Ⅲ



Ⅳ

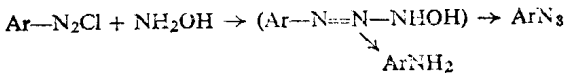
叠氮乙二酰胺系以亚硝酸作用于乙二酰肼制得。此化合物是不安定的，在115℃时爆炸性地分解。三叠氮-对称-苯三甲酰系以亚硝酸作用于对称-苯三甲酰三肼制得。这二种叠氮化物的爆炸性能均未见报导。

二叠氮碳酰（Ⅴ）对摩擦特别敏感，它与玻璃棒接触时即发生爆炸[149]。丁二酰叠氮化物[150]和其他酰基叠氮化物[151]也能发生与此类似的行为。



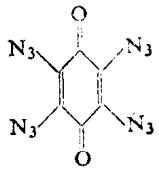
Ⅴ

叠氮基与芳香基相连的有机叠氮化物，可用基于羟胺作用于重氮化合物的一般方法制得[152]：



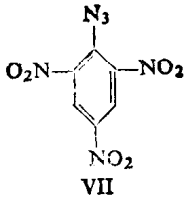
在生成叠氮化物的同时，又生成初始的胺●。

四叠氮醌（Ⅵ）系以叠氮化钠作用于四氯醌制得[153]。它是一个猛烈的炸药，但由于它不够安定，故没有实际用途。它的爆发点甚低：91℃。



Ⅵ

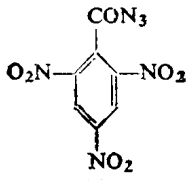
含有带硝基的芳香环的叠氮酸的有机衍生物，构成了一组重要的起爆药。熔点为89～90℃的叠氮苦酰（Ⅶ）是这类化合物的一个典型例子。以亚硝酸作用于三硝基苯肼[154~156]及以叠氮化钠作用于苦酰氯均可制得叠氮苦酰。有人曾提议将它用做起爆药[157]，但由于它的起爆能力经证实太弱，所以没有得到实际应用。



Ⅶ

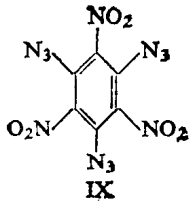
● 指用于制造重氮化合物的胺。——译者注

叠氮三硝基苯甲酰（Ⅷ）系以叠氮化钠作用于三硝基苯甲酰氯制得[158]。



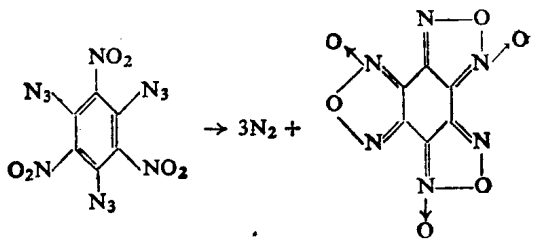
Ⅷ

三硝基三叠氮苯（IX）是具有起爆药性能的有机叠氮化物的唯一代表，它具有一定的实际应用的希望。以叠氮化钠作用于对称-三氯三硝基苯（第Ⅰ卷第 357 页）制得了此化合物[159]，根据所测得的该物质的性能，曾提议将它用做起爆药。



IX

三硝基三叠氮苯不溶于水，易溶于丙酮，在氯仿和乙醇中的溶解度中等。它不吸水且能抗湿。在水分存在下，它对铁、钢、铜和黄铜没有作用。在其熔点（131℃）时，它发生分解，放出氮并生成苯并三氧化呋咱（"六亚硝基苯"）（X），后者也是一个爆炸物（第Ⅰ卷第 462 页）。



Ⅸ　　熔点159℃

X

低温时也发生上述反应。在 20℃下于 3 年内，有 0.665%的三硝基三叠氮苯分解为苯并三氧化呋咱；在 35℃下于 1 年内有 2.43%分解；在 50℃下于 10 天内有 0.65%分解；在 100℃下于 14 小时内，三硝基三叠苯完全分解，但此分解不是自动催化的。邻位● 带有硝基的芳香族叠氮化物生成氧化呋咱衍生物的反应，是这种化合物一般的特征[160]。尽管三硝基三叠氮苯容易分解，但人们仍未放弃将它用做起爆药的意图。在某些国家，正在进行大规模的实验，以研究将其实际应用的可能性。

三硝基三叠氮苯的摩擦感度和冲击感度比雷汞低。

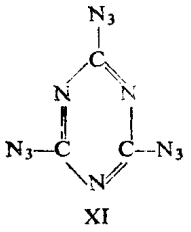
做为一个炸药，三硝基三叠氮苯是很猛烈的。它的铅铸扩张值约为 500 厘米^3，即其爆炸威力介于特屈儿和太安之间。密度为 1.54 时，它的爆速是 7500米/秒。

● 指叠氮基的邻位。——译者注

三硝基三叠氮苯的比重是 1.8054。在压力 3000公斤/厘米^{2}下，其密度可达 1.751；在压力 5000公斤/厘米^{2}下，其密度可达 1.7526；压力高于 300公斤/厘米^{2}时，它可能被"压死"。在压力 300公斤/厘米^{2}下压过的 0.02 克三硝基三叠氮苯可起爆梯恩梯，0.01 克可起爆特屈儿。因此，它是最猛烈的起爆药之一。

1，3，5-三氯苯被用做制造三硝基三叠氮苯的原料，前者系以苯胺氯化并脱去氨基制得，将其硝化为三硝基衍生物的反应已在第 I 卷叙述过。由对称-三硝基三氯苯制造三硝基三叠氮苯的反应是简单的：将粉末状的对称-三硝基三氯苯加入叠氮化钠的水-乙醇溶液中，沉淀出的产品用乙醇和水洗涤，然后在适当温度下干燥。这样制得的产品可从氯仿中重结晶精制。

一个叠氮基与杂环相连的猛烈的起爆药是三叠氮三聚氰（XI）



XI

熔点94℃

此化合物系按下述方法制得[161]：

$$HCN \xrightarrow{Cl_2} CNCl + HCl$$

$$(CNCl)_3 \xrightarrow{3NaN_3} (CN)_3(N_3)_3$$

XII　　XI

氰化氢与氯反应生成氯氰，然后形成三聚物——三聚氯氰（XII），后者是固体●，熔点为 146℃，沸点为 196℃。随后，在室温下，以叠氮化钠的水溶液作用于化合物（XII），制得三叠氮三聚氰（XI）。

三叠氮三聚氰不溶于水，微溶于冷乙醇，易溶于热乙醇、丙铜、苯、氯仿、乙醚和熔融的梯恩梯。它略吸湿和略具挥发性。它能刺激皮肤并引起皮炎。它的生成热$-\Delta H_f=$ 219千卡/克分子[162]。

因为人们发现三叠氮三聚氰的起爆能力比雷汞强，所以对将它作为起爆药给予了很多的注意。但它对摩擦和冲击敏感。已经证明，处理它是很危险的。在制造它时（例如干燥时）发生爆炸的事例已为人所知。它的大结晶是特别危险的，甚至在橡皮塞的压力下也会发生爆炸。人们多次企图将它压入帽管中，但经常导致爆炸。这就是这个化合物仍没有得到实际应用的原因。但从理论观点来看，这个化合物是很有意义的。下述数据是它的爆炸特性数据。

以 20℃/分的速度加热时，它的爆发点为 205～208℃，即高于雷汞的爆发点，但在略高于 100℃下加热时，它明显分解。引起它爆炸所需的落高仅为雷汞的三分之一。

● 此处原文误为液体。——译者注

密度为1.15时的爆速是5545米/秒[99]，因此它是一个爆轰极快的起爆药。

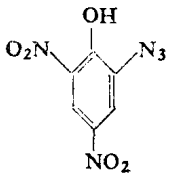
下述的起爆经约14公斤/厘米^{2}压过的各种猛炸药所需的起爆药量，可说明三叠氮三聚氰的起爆性能[168]。

梯恩梯 {0.10克三叠氮三聚氰
0.26克雷汞

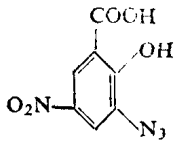
苦味酸 {0.05克三叠氮三聚氰
0.21克雷汞

特屈儿 {0.14克三叠氮三聚氰
0.24克雷汞

晚近资料[164]描述过一类含有叠氮基的新起爆药，它们是含有硝基和叠氮基的苯酚和苯酚酸的重金属（例如铅）盐，例如二硝基叠氮苯酚（XIII）和5-硝基-3-叠氮基水杨酸（XIV）的铅盐：



XIII



XIV

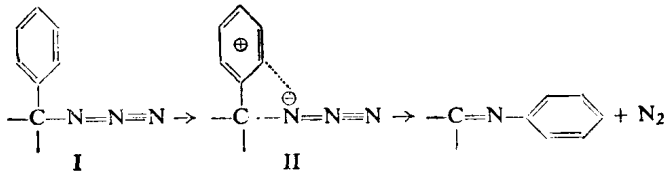
上述化合物的铅盐对机械冲击和热冲击很敏感，但没有显著的起爆第二装药的能力，它们的性质与斯蒂芬酸铅类似。

用于研究有机叠氮化物分解机理的有意义的物质是三苯基叠氮基甲烷：

$$(C_6H_5)_3CN_3$$

在研究了此化合物在170～200℃于熔融状态时的热分解后发现，它热分解时生成二苯甲酮缩苯胺 $(C_6H_5)_2C=NC_6H_5$[165]。

其分解机理如下：



I　　II

（Ⅰ）和（Ⅱ）的共振混合物代表瞬时中间状态。

将三苯基叠氮基甲烷进行光化学分解，有人也得到了与热分解同样的产物[26]。已求得此反应的活化能为8.82千卡/克分子（可参看文献[33]）。

有机叠氮化物的化学已成为很多理论研究者和实际研究者的研究课题。除了用做炸药外，某些有机叠氮化物还具有有意义的药理性能和抑菌性能。

晚近，某研究者制得了一类新的具有下述通式的含硅叠氮化物[169]：

$$R_3SiN_3$$

$$R_2Si(N_3)_2$$

$RSi(N_3)_3$($R=C_6H_5$ 或 CH_3)

该研究者还阐述了含有周期表中第Ⅳ类其他元素（Ge、Sn 和 Pb）的类似化合物，例如 $(C_6H_5)_3PbN_3$。

这类化合物是特别安定的。

资料[167]对脂肪族和芳香族叠氮化物的化学进行了广泛的评述。有机叠氮化物也易于进行其他反应，例如贝克曼降解反应和缩氨酸的合成，著名的库尔修斯重排和 α-氨基酸的达拉普斯基合成等[169]。此外还用于合成三氮杂茂[170]、四氮杂茂[169]和其他等[171]。这些反应均已超出本书的范围。

参考文献

1. T. CURTIUS, *Ber.* 23, 3023 (1890); 24, 3341 (1891); **29**, 759 (1896); *J. prakt. Chem.* [2], **43**, 207 (1891); **48**, 273 (1893); **91**, 1, 415 (1915).
2. R. STERN, *Klin. Wochenschr.* **6**, 304 (1927).
3. PRAVDIN and SHAKHNOVSKAYA, *Farmakologya i toksikologya* **8**, 50 (1948).
4. SHAKHNOVSKAYA, *Farmakologya i toksikologya* 13, 3, 4 (1950).
5. J. THIELE, *Ber.* **44**, 2524, 3336 (1911).
6. E. C. FRANKLIN, *J. Am. Chem. Soc.* 46, 214 (1924); 56, 568 (1934).
7. L. B. HENDRICKS and L. PAULING, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 2917 (1925).
8. L. K. FREVEL, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 779 (1936).
9. F. J. LLEWELLYN and F. E. WHITMORE, *J. Chem. Soc.* **1947**, 881.
10. I. E. KNAGGS, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) **A 150**, 5776 (1935).
11. A. LANGSETH, J. R. NIELSEN and J. U. SÖRENSEN, *Z. physik. Chem.* (B) 27, 100 (1934).
12. G. HERZBERG, F. PATAT and H. VERLEGER, *Z. Electrochem.* **41**, 522 (1935).
13. E. H. EYSTER, *J. Chem. Phys.* **8**, 135 (1940).
14. E. AMBLE and B. P. DAILEY, *J. Chem. Phys.* **18**, 1442 (1950).
15. K. CLUSIUS and H. R. WEISSER, *Helv. Chim. Acta* **35**, 1548 (1952).
16. E. A. BRAUDE, *Ann. Rep. Progr. Chem.* 42, 105 (1945).
17. V. HENRI, *International Critical Tables* **5**, 359, McGraw-Hill, New York, 1929.
18. W. KUHN and E. BRAUN, *Z. physik. Chem.* **138**, 281 (1930).
19. H. MOHLER, *Helv. Chim. Acta* 26, 121 (1943).
20. YU. N. SHEINKER, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **77**, 1043 (1951).
21. YU. N. SHEINKER and YA. K. SYRKIN, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* **14**, 478 (1950).
22. P. W. M. JACOBS and F. C. TOMPKINS, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) **A 215**, 254 (1952).
23. B. L. EVANS and A. D. YOFFE, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) **A 250**, 346 (1959); *Nature* **183**, 1241 (1959).
24. F. C. TOMPKINS and D. A. YOUNG, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A **236**, 10 (1956).
25. A. C. MCLAREN and G. F. ROGERS, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A **240**, 484 (1957).
26. S. K. DEB and A. D. YOFFE, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A 256, 528 (1960), and unpublished work.
27. A. C. MCLAREN, Ph.D. Thesis, Cambridge, 1957.
28. E. H. EYSTER, *J. Chem. Phys.* **8**, 135 (1940).
29. D. A. DOWS and G. C. PIMENTEL, *J. Chem. Phys.* **23**, 1258 (1955).
30. E. H. EYSTER and R. H. GILLETTE, *J. Chem. Phys.* **8**, 369 (1940).
31. E. LIEBER, D. R. LEVERING and L. J. PATTERSON, *Anal. Chem.* **23**, 1594 (1951); E. LIEBER, C. N. RAMACHANDRA RAO, T. S. CHAO and C. W. W. HOFFMAN, *Anal. Chem.* **29**, 916 (1957).
32. J. H. BOYER, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5248 (1951).
33. B. L. EVANS and A. D. YOFFE, *J. Chem. Phys.* **30**, 1437 (1959).
34. P. GRAY and T. C. WADDINGTON, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 901 (1957).
35. L. KAHOVEC, K. W. F. KOHLRAUSCH, A. W. REITZ and J. WAGNER, *Z. physik. Chem.* (B) **39**, 431 (1938).
36. K. W. F. KOHLRAUSCH and J. WAGNER, *Monatsh. Chem.* **77**, 180 (1947).
37. W. E. GARNER and A. S. GOMM, *J. Chem. Soc.* **1931**, 2133.
38. A. DELAY, C. DUVAL and J. LECOMTE, *Bull. soc. chim. France* **12**, 581 (1945).
39. L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London, 1958.
40. D. MENDELEYEV, *Ber.* 23, 3470 (1890).

41. T. CURTIUS and J. RISSOM, *J. prakt. Chem.* [2], **58**, 263 (1898).
42. T. CURTIUS and A. DARAPSKY, *J. prakt. Chem.* [2], **61**, 409 (1900).
43. A. J. SOFIANOPOULOS, *Bull. soc. chim. France* [4], **5**, 614 (1909).
44. L. M. DENNIS and H. ISHAM, *J. Am. Chem. Soc.* **29**, 18, 216 (1907); *Ber.* **40**, 462 (1907).
45. R. MEYER and H. J. SCHUMACHER, *Z. physik. Chem.* (A) **170**, 33 (1934).
46. T. CURTIUS, *Ber.* **23**, 3023 (1890).
47. A. R. JOYNER, according to J. TAYLOR, *Detonation in Condensed Explosives*, p. 158, Oxford University Press, London, 1952.
48. A. O. BECKMAN and R. G. DICKINSON, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1870 (1928); **52**, 124 (1930).
49. K. STEWART, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 663 (1945).
50. F. O. RICE and M. FREAMO, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5529 (1951); **75**, 548 (1953).
51. J. L. MADOR and M. C. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.* **22**, 1627 (1954).
52. D. A. DOWS, G. C. PIMENTEL and E. WHITTLE, *J. Chem. Phys.* **23**, 1606 (1955).
53. G. PANNETIER and A. G. GAYDON, *J. chim. phys.* **48**, 331 (1951).
54. R. G. W. NORRISH, G. PORTER and B. A. THRUSH, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A **216**, 156 (1953).
55. B. A. THRUSH, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A **235**, 143 (1956).
56. A. O. BECKMAN and R. G. DICKINSON, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1870 (1928); **52**, 124 (1930).
57. P. GRAY and T. C. WADDINGTON, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A **235**, 106, 481 (1956).
58. E. D. BECKER, G. C. PIMENTEL and M. VAN THIEL, *J. Chem. Phys.* **26**, 145 (1957).
59. J. L. FRANKLIN, J. T. HERRON, P. BRADT and V. H. DIBELER, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6188 (1958).
60. S. N. FONER and R. L. HUDSON, *J. Chem. Phys.* **28**, 719 (1958).
61. K. GLEN, *Ber.* **61**, 702 (1928).
62. D. ALEKSEYEV, *Zh. fiz. chim.* **2**, 535 (1931).
63. F. SEEL and R. SCHWAEBEL, *Z. anorg. Chem.* **274**, 169 (1953).
64. G. STEDMAN, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2943, 2949.
65. W. WISLICENUS, Ger. Pat. 66813 (1892); *Ber.* **25**, 2084 (1892).
66. H. CLUSIUS and E. EFFENBERGER, *Helv. Chim. Acta* **38**, 1834, 1843 (1955).
67. H. CLUSIUS and H. KNOFF, *Helv. Chim. Acta* **39**, 681 (1956).
68. J. THIELE, *Ann.* **270**, 10 (1892).
69. A. SABANEYEV, *Z. anorg. Chem.* **20**, 28 (1899).
70. P. JANNASCH and A. JAHN, *Ber.* **38**, 1576 (1905).
71. J. W. TURRENTINE and J. M. OLIN, *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 1114 (1905).
72. S. TANATAR, *Ber.* **35**, 1810 (1902).
73. L. F. AUDRIETH, *Chem. Rev.* **15**, 169 (1934).
74. B. L. EVANS, A. D. YOFFE and P. GRAY, *Chem. Rev.* **59**, 515 (1959).
75. F. D. MILES, *J. Chem. Soc.* **1931**, 2532.
76. L. V. AZÁROFF, *Z. Krist.* **107**, 362 (1956).
77. P. GRAY and T. C. WADDINGTON, *Nature* **176**, 653 (1955).
78. A. SOLONINA, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **5**, 41, 67 (1910).
79. A. MAJRICH, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **31**, 147 (1936).
80. L. WÖHLER and W. KRUPKO, *Ber.* **46**, 2056 (1913).
81. A. M. YUILL, Ph.D. Thesis, Cambridge, 1953, according to F. P. BOWDEN and A. D. YOFFE [116].
82. A. C. MCLAREN, unpublished work (1955), according to F. P. BOWDEN and A. D. YOFFE [116].
83. G. TODD and E. PARRY, *Nature* **181**, 260 (1958).
84. W. E. GARNER and J. MAGGS, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A **172**, 299 (1939).
85. J. G. N. THOMAS and F. C. TOMPKINS, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A **209**, 550 (1951).
86. J. BERCHTOLD and J. EGGERT, *Naturwiss.* **40**, 55 (1953).
87. B. MEERKAMPER, *Z. Elektrochem.* **58**, 387 (1954).
88. J. EGGERT, *Physik. Bl.* **12**, 549 (1954).
89. M. HAÏSSINSKY and R. J. WALDEN, *Compt. rend.* **208**, 2067 (1939).
90. P. L. GÜNTHER, L. K. LEPIN and K. K. ANDREYEV, *Z. Elektrochem.* **36**, 218 (1930).
91. J. V. R. KAUFMAN, Discussion Roy. Soc., Initiation and Growth of Explosion in Solids, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A **246**, 219 (1958).
92. J. M. GROOCOCK, Discussion Roy. Soc., Initiation and Growth of Explosion in Solids, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A **246**, 225 (1958).
93. R. WALLBAUM. *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **34**, 126, 197 (1939).
94. F. P. BOWDEN and K. SINGH, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A **227**, 22 (1954).
95. F. P. BOWDEN and J. MCAUSLAN, *Nature* **178**, 408 (1956).

96. H. SUDO, Kristalle des Bleiazids, *Rep. Fac. Eng., Chuo University, Tokyo*, February 1958.
97. J. I. EVANS and A. M. YUILL, Discussions Roy. Soc., Initiation and Growth of Explosion in Solids, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A 246, 176 (1958).
98. G. J. BRYAN and E. C. NOONAN, Discussion Roy. Soc., Initiation and Growth of Explosion in Solids, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A 246, 167 (1958).
99. H. KAST and A. HAID, *Angew. Chem.* 37, 973 (1924).
100. *Jahresber. Chem.-Techn. Reichsanstalt* 8, 122 (1929).
101. F. P. BOWDEN and H. T. WILLIAMS, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A 208, 176 (1951).
102. A. S. HAWKES and C. A. WINKLER, *Can. J. Research* 25, 548 (1947).
103. G. T. ROGERS and P. L. HARRISON (1955), according to F. P. BOWDEN and A. D. YOFFE [116].
104. T. L. DAVIS, *The Chemistry of Powder and Explosives*, J. Wiley, New York, 1943.
105. G. W. C. TAYLOR and A. T. THOMAS (1957), according to F. P. BOWDEN and A. D. YOFFE [116].
106. F. W. BROWN, D. J. KUSLER and F. C. GIBSON, U.S. Bureau of Mines, Techn. Paper 3852, Washington, 1946.
107. W. E. GARNER, *Trans. Faraday Soc. Symposium of Solid Phase Reactions* (1938).
108. W. FEITKNECHT and M. SAHLI, *Helv. Chim. Acta* 37, 423 (1954).
109. CIOS-XXVII 38, Manufacture of Initiating Explosives.
110. J. MEISSNER, Brit. Pat. 500711 (1939).
111. J. MEISSNER, private information (1964).
112. Private information.
113. A. WISCHIN, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A 172, 314 (1939).
114. J. SAWKILL, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A 172, 135 (1955).
115. J. S. COURTNEY-PRATT and G. T. ROGERS, *Nature* 175, 652 (1955).
116. F. P. BOWDEN and A. D. YOFFE, *Fast Reactions in Solids*, p. 88, Butterworths, London, 1958.
117. G. T. ROGERS, Ph.D. Thesis. Cambridge, 1955, according to [116].
118. J. H. MCAUSLAN, Ph.D. Thesis, Cambridge, 1957, according to [116].
119. B. L. EVANS, Ph.D. Thesis, Cambridge, 1957, according to [116].
120. P. GRAY and T. C. WADDINGTON, *Chem. Ind.* 1255 (1955).
121. R. AUDUBERT, *Trans. Faraday Soc.* 35, 197 (1939); *J. Chem. Phys.* 49, 275 (1952).
122. E. W. HAYCOCK — see *Chemistry of the Solid State* by W. E. GARNER (Ed.), p. 238, Butterworths, London, 1955.
123. B. E. BARTLETT, F. C. TOMPKINS and D. A. YOUNG, Discussion Roy. Soc., Initiation and Growth of Explosion in Solids, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A 246, 206 (1958).
124. C. TAYLOR and W. H. RINKENBACH, *Army Ordnance* 5, 114 (1925); *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* 20, 114 (1925).
125. M. STRAUMANIS and A. CIRULIS, *Z. anorg. Chem.* 251, 315, 332, 335 (1943); 252, 121 (1943).
126. F. MARTIN, *Über Azide und Fulminate*, Darmstadt, 1913.
127. A. T. THOMAS, unpublished work (1957), according to F. P. BOWDEN and A. D. YOFFE [116].
128. P. GRAY and T. C. WADDINGTON, *27th Intern. Congrès Chimie Industrielle, Brussels*, 1957.
129. S. K. DEB, unpublished work (1957), according to F. B. BOWDEN and A. D. YOFFE [116].
130. W. E. GARNER and D. J. B. MARKE, *J. Chem. Soc.* 1936, 657.
131. J. MAGGS, *Trans. Faraday Soc.* 35, 433 (1939).
132. D. J. B. MARKE, *Trans. Faraday Soc.* 33, 770 (1937).
133. K. SINGH, *Trans. Faraday Soc.* 55, 124 (1959).
134. S. K. DEB and A. D. YOFFE, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A 256, 514 (1960).
135. *Jahresber. Chem.-Techn. Reichsanstalt* 6, 80 (1927); 8, 102 (1929).
136. P. W. M. JACOBS, F. C. TOMPKINS and D. A. YOUNG, *Disc. Faraday Soc.* 28, 234 (1959).
137. H. FICHEROULLE and A. KOVACHE, *Mém. poudres* 33, 7 (1956).
138. P. L. GÜNTHER, J. PORGER and P. ROSBAUD, *Z. physik. Chem.* (B) 6, 459 (1930).
139. M. BERTHELOT, *Ann. chim.* [6], 28, 138 (1893).
140. M. BERTHELOT and P. VIEILLE, *Bull. soc. chim. France* [3], 11, 744 (1894).
141. E. WIBERG, *Z. Naturforsch.* 9b, 495 (1954).
142. C. GRUNDMAN and R. RÄTZ, *Z. Naturforsch.* 10b, 116 (1955).
143. T. CURTIUS and F. SCHMIDT, *Ber.* 55, 1571 (1922).
144. H. A. LEHMAN and W. HOLZNAGEL, *Z. anorg. Chem.* 293, 314 (1958).
145. W. SUNDERMEYER, *Chem. Ber.* 96, 1293 (1963).
146. T. URBAŃSKI and A. RUSIECKI, *Wiad. Techn. Uzbr.* 26, 442 (1934).
147. M. O. FORSTER and H. E. FIERZ, *J. Chem. Soc.* 93, 1867 (1908); M. O. FORSTER and S. H. NEWMAN, *J. Chem. Soc.* 97, 2573 (1910).

148. T. CURTIUS, *J. prakt. Chem.* **91**, 1, 415 (1915).
149. T. CURTIUS and K. HEIDENREICH, *Ber.* **27**, 2684 (1894); *J. prakt. Chem.* [2], **52**, 472 (1895).
150. A. D. G. FRANCE and R. A. JEFFREYS, *Chemistry & Industry* **1962**, 2065.
151. P. A. S. SMITH, *The Curtius Reaction* in R. ADAMS (Ed.) *Organic Reactions*, Vol. 3, p. 337, J. Wiley, New York, 1946.
152. J. MAI, *Ber.* **24**, 3418 (1891); **25**, 372, 1685 (1892); **26**, 1271 (1893).
153. F. ŠORM, *Chem. Obzor* **14**, 37 (1939).
154. A. PURGOTTI, *Gazz. chim. ital.* **24**, I, 554 (1894).
155. F. SCHRADER, *Ber.* **50**, 777 (1917).
156. A. KORCZYŃSKI and S. NAMYSŁOWSKI, *Bull. soc. chim. France* [4], **35**, 1186 (1924).
157. H. RATHSBURG, Ger. Pat. 341961 (1919).
158. V. V. VASILEVSKII, F. I. BLOKHSHTEIN and B. D. KUSTRIA, *Zh. obshch. khim.* 5, 1652 (1935).
159. O. TUREK, *Chimie et industrie* **26**, 781 (1931).
160. J. H. BOYER, R. S. BURIKS and U. TOGGWEILER, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 2213 (1960); J. H. BOYER and R. S. BURIKS, *ibid.* **82**, 2216 (1960).
161. E. OTT and E. OHSE, *Ber.* **54**, 179 (1921); Ger. Pat. 350564 (1919); *Chem. Zentr.* **1922** II, 1194; Ger. Pat. 355926 (1920); *Chem. Abstr.* **17**, 1242 (1923); U.S. Pat. 1390387 (1921); Brit. Pat. 170359 (1921); *Chem. Zentr.* **1922** II, 1118.
162. H. MURAOUR, *Bull. soc. chim. France* **51**, 1152 (1932).
163. C. TAYLOR and W. H. RINKENBACH, *J. Franklin Inst.* **19b**, 551 (1923).
164. B. GŁOWIAK, *Bull. Acad. Polon. Sci., sér. chim.* **8**, 5 (1960).
165. W. H. SAUNDERS and J. C. WARE, JR., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3328 (1958).
166. W. T. REICHLE, *Inorg. Chem.* 3, 402 (1964).
167. J. H. BOYER and F. C. CANTER, *Chem. Rev.* **54**, 1 (1954).
168. P. GRAY, *Quart. Rev.* **17**, 441 (1963).
169. J. E. GOWAN and T. S. WHEELER, *Name Index of Organic Reactions*, Longmans, London, 1960.
170. O. DIMROTH, *Ber.* **35**, 4041 (1902); *Ann.* **399**, 91 (1913).
171. J. H. BOYER *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4671 (1959); *J. Org. Chem.* **25**, 286, 458 (1960).

第四章　其他起爆药

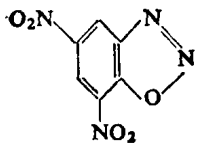
§4-1　重氮化合物

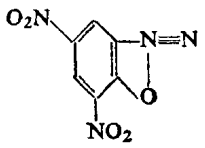
在重氮化合物方面，人们较早地研究了硝酸重氮苯（$C_6H_5N{=}{=}N)^{\oplus}NO_3^{\ominus}$的爆炸性能[1]，但后来证明它不适于用作起爆药[2]，因为它的起爆力很弱，且具有很高的摩擦感度和冲击感度。曾有人提议采用过氯酸-间-硝基重氮苯[3]，但它吸湿且不够安定（在154℃时爆炸）。

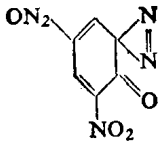
4-1-1　氧化二硝基重氮苯（二硝基重氮酚）

唯一具有实用价值的重氮化合物是氧化二硝基重氮苯（二硝基重氮氧化物，或不大正确地称为二硝基重氮酚）。在技术文献中，它被称为DDNP或Dinol。

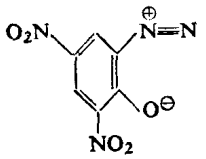
曾将二硝基重氮酚的结构式写成下述几种形式：环状结构式（Ⅰ）[4]，重氮盐结构式（Ⅱ）[5,6]或醌式结构式（Ⅲ）[7]。

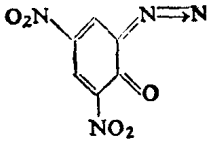

Ⅰ


Ⅱ


Ⅲ

现在，将结构式（Ⅱ）和（Ⅲ）写成下述的（Ⅱa）和（Ⅲa）的形式[8,9]：


Ⅱa


Ⅲa

晚近，由比较二硝基重氮酚与邻位-苯醌的红外吸收光谱中得出结论[10]：氧化重氮二硝基苯具有醌式结构。上述二种化合物的光谱中，都存在有强的羰基的吸收谱带；氧化重氮二硝基苯的频率为1666厘米$^{-1}$，邻位-苯醌的频率为1680厘米$^{-1}$。此外，氧化重氮二硝基苯还给出频率为2190厘米$^{-1}$的吸收谱带，这种谱带是氮原子间双键所特有的（二硝基重氮酚的某些衍生物也可能具有重氮盐结构式（Ⅱa），它们将在后面讨论）。

二硝基重氮酚是第一个被发现的重氮化合物，它是用苦氨酸重氮化制得[11]。二硝基重氮酚的爆炸性能引起了一些人的注意[12]，他们发现，虽然二硝基重氮酚的冲击感度较高●，但它仍具有与雷汞同等的价值。二硝基重氮酚是第一个不含重金属的起爆药，这也是有意义的。在美国及日本，二硝基重氮酚已作为起爆混合物的一个组分装填于雷管及火帽中。

● 实际上，二硝基重氮酚的冲击感度比雷汞和叠氮化铅均低。——译者注

1. 物理性质

二硝基重氮酚的比重是1.63，它是黄色针状结晶，加热至188℃时不熔化而分解。

从实用的观点来看，它的结晶形状是很重要的。

因为针状结晶的二硝基重氮酚不易装入帽管中，为了使之易于装药，需要生产短柱状结晶的产品。通过选择适当的重氮化反应条件和沉淀产品的条件[13]或者往沉淀出产品的溶液中加入某些物质，可制得短柱状结晶产品。例如，资料[14]曾提出往溶液中加入三苯甲烷染料以达到此目的。

二硝基重氮酚的物理性质和爆炸性质曾为许多人所研究[13,15]。50℃时，每100克溶剂所能溶解的二硝基重氮酚量为：乙酸乙酯是2.45克，甲醇是1.25克，乙醇是2.43克，苯是0.23克，氯仿是0.11克。

二硝基重氮酚在室温下也溶于浓盐酸、丙酮、醋酸、硝基苯、苯胺、吡啶和硝化甘油。25℃时，它在水中的溶解度仅0.08%。

2. 化学性质和爆炸性质

在室温下，二硝基重氮酚不能被浓酸分解，但稀氢氧化钠溶液（例如0.5%）即使在室温下也能引起它分解并放出氮气。这个性质被用于销毁二硝基重氮酚残渣。

二硝基重氮酚较雷汞安定。50℃时，在干燥条件下能贮存30个月（在同样条件下，雷汞只能贮存9个月是安定的）或在水中能贮存12个月而不发生变化。

曾经研究了二硝基重氮酚于111～120℃间在真空下的热分解[16]。分解的气体产物含有：61.5%的N_2，3%的NO，4.0%的NO_2，2.5%的CO，28%的CO_2。这证明，它分解时不仅失去重氮基上的氮，而且苯环也发生分解。

通过研究阳光对二硝基重氮酚的作用[13]后发现，在阳光下照射仅40小时后，即可觉察出分解的征象。这样照射后的试样，爆发点有所降低。

有人发现，γ-射线能使二硝基重氮酚放出气体[17]。经平均剂量为10^5伦琴/小时的射线照射45天后的试样，发生部分分解，且其爆炸强度降低，但这种降低无规律性。

二硝基重氮酚在180℃的金属板上经10秒后爆炸；在185℃的板上经5秒后爆炸；在190℃的板上经2.5秒后爆炸；在200℃的板上经1秒后爆炸[13]。

尽管二硝基重氮酚的真比重高，但针状结晶的假密度仅0.27[15]。在240公斤/厘米^{2}的压力下，其压药密度是0.86。也可制得二硝基重氮酚的片状结晶，其假密度约为0.8。在充分地研究了制备条件对产品的影响后得出[18]，在15℃时进行重氮化所得的产品难于装药，而在较高温度（25～45℃）下重氮化，形成的产品的假密度可达0.82左右。

也有人采用下述反应条件，制得了流散性结晶的二硝基重氮酚：

将320克亚硝酸钠溶于2升水中所得的溶液加入到1000克苦氨酸钠在8升水中所得的悬浮液中，然后在连续搅拌下，于2小时内，将6升5.5%的盐酸滴加到上述反应液中。此时反应液的温度由开始的20℃升至25℃。用碘化钾-淀粉试纸测定反应的终点。产品过滤出后用冷水洗涤，然后在35～40℃下干燥。实际得率为理论得率的80%。

晚近，有人[18]发现，在硫酸参与下，于55～60℃时用三氧化铬氧化苦氨酸能制得氧化二硝基重氮苯。反应时，一部分苦氨酸被铬酸完全氧化成气态产物：CO，CO_2，NO_2，NH_3和H_2O。所生成的二氧化氮进一步做为重氮化剂，与未分解的苦氨酸作用生成重氮化

合物。按所用苦氨酸计，此反应的实际得率不超过理论得率的31%。

已经证实，即使在9140公斤/厘米^{2}压力下，二硝基重氮酚也不会被"压死"，这对于起爆药来说，是一个很大的优点。表征二硝基重氮酚爆炸性能的数据如下❶：

气体体积（V_0）	876升/公斤
爆温	3700℃

二硝基重氮酚是吸热化合物，它的生成热约为－365千卡/公斤。其分解按下述反应式进行：

$$C_{28.57}H_{9.52}O_{23.8}N_{19.0}=20CO+1.2CO_2+1.4H_2O+1.5H_2+$$
$$+3.65C+3.72HCN+7.64N_2+955.3千卡/公斤$$

由于二硝基重氮酚爆炸生成的气体体积大，生成热为高负值，且爆温高，所以它是一个比分子中含有金属的起爆药猛烈得多的炸药。

根据资料[15]的数据，在240公斤/厘米^{2}压力下压装入铜管壳中的1克二硝基重氮酚，在小铅垛中的扩张值是25厘米^3（雷汞是8厘米^3，叠氮化铅是7厘米^3）。采用0.75克二硝基重氮酚测得的铅垛扩张值是17～23厘米^3。

测得的二硝基重氮酚的冲击感度较雷汞、叠氮化铅或斯蒂芬酸铅低。落锤重375克时，引起二硝基重氮酚爆炸所需的落高是22.5厘米，而雷汞是15厘米[15]。

人们发现，细结晶产品的冲击感度较高（爆炸落高为15厘米），粗结晶产品的则较低（爆炸落高为30厘米）。

测得二硝基重氮酚的燃烧线速度是2.15厘米/秒[10]。

有人在研究了二硝基重氮酚的起爆性能后得出：二硝基重氮酚的起爆能力约为雷汞的二倍，但略小于叠氮化铅[13,15]。

起爆苦味酸时，所需各种起爆药的药量如下：

二硝基重氮酚	0.115克
雷汞	0.225克
叠氮化铅	0.12克

起爆梯恩梯时，相应的药量是：

0.163克，　0.240克，　0.16克

起爆特屈儿时，相应的药量是：

0.075克，　0.165克，　0.03克

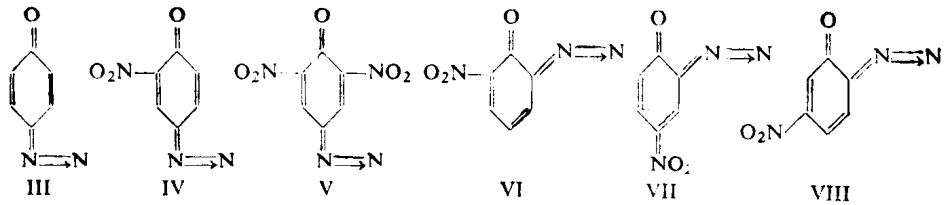
一些研究者认为，由于二硝基重氮酚由燃烧转变为爆轰所需的距离太长，因此不宜单独装填于雷管中用做起爆药，而必须加入另一种起爆药（例如叠氮化铅）。但二硝基重氮酚单独装填火帽是适宜的。

4-1-2　氧化重氮苯的性质

某些研究者研究了4-重氮-1-氧化苯（Ⅲ）和它的硝基衍生物（Ⅳ，Ⅴ）以及2-重氮-1-氧化苯的硝基衍生物（Ⅵ，Ⅶ，Ⅷ）的分解[16]。

---

❶ 根据前后文间联系，译者将自此以下数句的次序予以更动。——译者注



III IV V VI VII VIII

上述研究者的实验指出，4-重氮-1-氧化苯的硝基衍生物比2-重氮-1-氧化苯的相应衍生物的安定性高。

在4-重氮-1-氧化苯（Ⅰ）[●]的氧原子的邻位引入硝基能增加它的安定性。2-重氮-1-氧化苯的邻位和对位[●]取代的硝基衍生物（Ⅵ和Ⅶ）也被证实具有高的安定性。反之，间位取代的硝基衍生物（Ⅷ）较化合物（Ⅵ）和（Ⅶ）的安定性低。邻位-邻位（Ⅴ）和邻位-对位（Ⅰa）二硝基取代衍生物与同一氧化重氮苯的一硝基衍生物（Ⅳ）或（Ⅵ）和（Ⅶ）的区别，在于前者具有较高的安定性。

有人研究了多种邻-氨基酚的硝基衍生物的重氮化产物的性质，这些硝基衍生物是[20]：

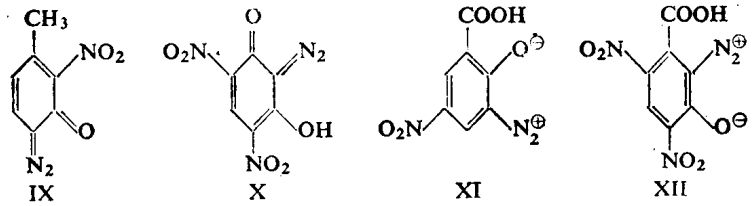
2,6-二硝基-4-氨基间甲苯酚

4,6-二硝基-2-氨基间苯二酚

5-硝基-3-氨基水杨酸

4,6-二硝基-2-氨基间羟基苯甲酸

并用这些硝基衍生物制得了重氮化合物（Ⅸ）、（Ⅹ）、（Ⅺ）和（Ⅻ）[20]。



IX X XI XII

根据上述化合物的红外吸收光谱，有人将前二个化合物归属于醌式结构，后二个化合物及其铅盐归属于重氮结构[20]。

具有醌式结构的化合物与具有重氮结构的化合物的区别是：前者的颜色较黑，且化学安定性较低。例如，它们与重氮结构化合物相比，易于被光和浓酸分解，对热的抵抗力较小，冲击感度、摩擦感度和火焰感度均较高。

4-1-3 硝仿重氮苯

在重氮盐衍生物中，硝仿衍生物（Ⅷ）是特别有意义的，此化合物系以三硝基甲烷（硝仿）的钾盐与醋酸重氮苯的水溶液反应制得[21]：

$$(NO_2)_2C{=}NOOK + CH_3COO^{\ominus}\,{}^{\oplus}N_2C_6H_5 \rightarrow (NO_2)_2C{=}NOO^{\ominus}\,{}^{\oplus}N_2C_6H_5$$

XIII

有人对结构式（Ⅷ）[●]表示怀疑，并假定此化合物是具有结构$(NO_2)_3C{-}N{=}NAr$的偶氮化合物[22]，但在论文[23]中，文献[21]的作者坚持结构式（Ⅷ）在原则上是对的，但将

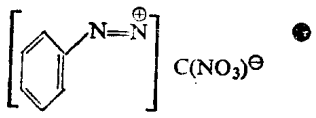
● 此处原文误为（Ⅳ）。——译者注

● 其位置均系对氧原子而言，以下同。——译者注

● 此处原文误为（Ⅻ）。——译者注

其修改为$(NO_2)_3CN_2C_6H_5$(Ⅶa)。

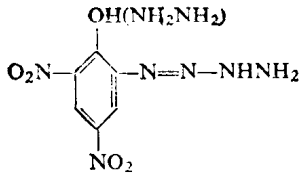
根据此化合物的红外吸收光谱，有人推论出一个离子结构式(Ⅷb)[20]，这在原则上证实了结构式（Ⅷc)：



XIIIb

根据研究，此化合物具有下述性质：感应期为1秒时的爆发点为124℃。起爆在压力500公斤/厘米^{2}下压装的0.5克特屈儿，松散装入或在压力100公斤/厘米^{2}下压装的硝仿重氮苯的极限药量是0.3克，当起爆药在更高压力（300公斤/厘米^2）下压装时，极限起爆药量必须增至0.5克。

氧化二硝基重氮苯与水合肼反应，生成2,4-二硝基-6-〔四氮烯-(1)〕-苯酚肼（XIV）

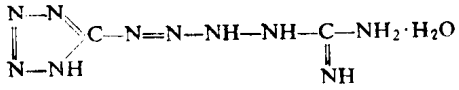


XIV

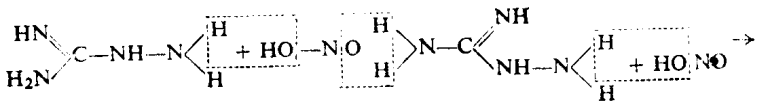
这个产物（XIV）能形成金属盐，其中的某些盐（例如钾盐）具有起爆性能[24]。

§4-2 氨基胍的衍生物

4-2-1 特屈拉辛

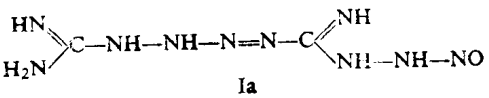


特屈拉辛或四氮（杂）茂脒基四氮烯首先由资料〔25〕的作者制得，其制法系以亚硝酸钠的中性溶液作用于氨基胍盐（无过剩的无机酸)。反应系如下进行：

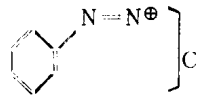


→特屈拉辛$+3H_2O$

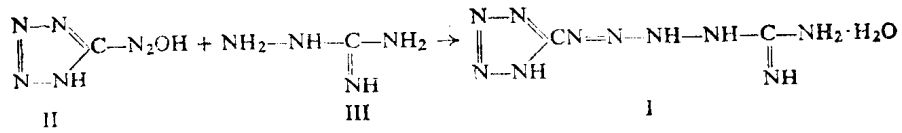
在无机酸参与下的反应过程与醋酸参与下的反应过程不同。



Ia

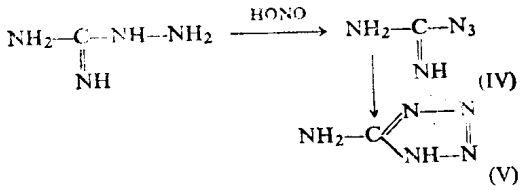
● 原文此结构式有误，应为  $C(NO_2)_3$。——译者注

曾对特屈拉辛提出如（Ⅰa）的结构式[26]，即1-脒基-4-亚硝氨脒基四氮烯。后来，有人怀疑这个结构式的正确性[27]。他们在0℃下，以羟基重氮四氮杂茂（Ⅱ）作用于氨基胍（Ⅲ）合成了特屈拉辛，并认为它具有1-(5-四氮（杂）茂)-4-脒基四氮烯的一水合物（Ⅰ）的结构：



Ⅱ　　Ⅲ　　Ⅰ

反应的第一步生成叠氮化脒（Ⅳ），这说明特屈拉辛是由亚硝酸与氨基胍作用，即通过霍夫曼合成反应生成的。



(Ⅳ)　　(Ⅴ)

随后，叠氮化脒异构化生成氨基四氮杂茂（Ⅴ），后者重氮化后再与氨基胍结合，这已如上述。

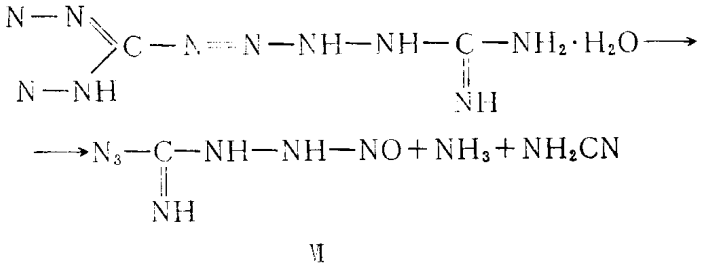
曾有人提议将特屈拉辛用做炸药[28]。

1. 特屈拉辛的性质

特屈拉辛是一个有光泽的结晶物质，比重0.45，无色或淡黄色，实际上不溶于水和大多数有机溶剂中。它仅略吸湿（在30℃和相对湿度为90%的大气中，吸湿量是0.77%）。它具碱性，能溶于浓盐酸中。盐酸特屈拉辛可用乙醚从特屈拉辛的浓盐酸溶液中沉析出来。盐酸特屈拉辛与醋酸钠或氨反应时，放出游离的特屈拉辛。特屈拉辛与过量的硝酸银反应，生成复盐沉淀 $C_2H_7N_{10}OAg\cdot AgNO_3\cdot 3H_2O$。

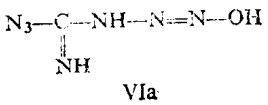
在普通温度下，无论是潮湿的或干燥的特屈拉辛都是安定的，但在水中沸腾时，它水解，一个分子的特屈拉辛放出二个分子的氮气。

在氢氧化钠作用下，特屈拉辛发生分解，生成氨、氰胺和叠氮化亚硝氨基脒（Ⅵ）：



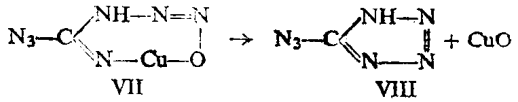
Ⅵ

化合物（Ⅵ）能变成烯醇式（Ⅵa）：



Ⅵa

往化合物（VI）的溶液中加入醋酸铜，生成铜盐（VII），此铜盐用酸处理时分解为 5-叠氮基四氮杂茂（VIII）：



VII　　VIII

温度低于 75℃时，特屈拉辛是安定的；100℃时，它发生明显的分解。特屈拉辛的爆发点比雷汞低。在已加热至 160℃的金属板上，特屈拉辛经 5 秒后爆炸（在同样的条件下，雷汞在 190℃下爆炸）。根据资料〔29〕的数据，以 20℃/分的速度加热时，特屈拉辛在 140℃时爆炸。

特屈拉辛的爆热相当低，为 663 千卡/公斤。这是分子中含有脒基的爆炸物质的特征。

根据一些研究者的数据，特屈拉辛的冲击感度比雷汞高得多，但另一些研究者认为二者的冲击感度相近。

特屈拉辛点燃时是否易于爆轰，在很大程度上取决于其密度。实验表明，自由装入管壳中的特屈拉辛，最容易发生爆轰；而压入管壳中的特屈拉辛，产生的爆轰弱得多。表 37 所列为采用 0.4 克特屈拉辛装药时的沙试实验● 数据〔30〕：

表　37

特屈拉辛装药的压药压力（公斤/厘米²）	粉碎沙量（克）
0	13.1
16.7	9.2
33	7.5
200	2.0

由表中数据可见，在压力为 200 公斤/厘米² 下，特屈拉辛已近于“压死”。尽管在此条件下，燃烧难于转变为爆轰，但以大压力压过的特屈拉辛，仍然具有用帽管使它爆轰的能力。例如在压力 200 公斤/厘米² 下压过的 0.4 克特屈拉辛，用 0.4 克雷汞起爆时，用沙试法测定的其最大起爆力提高到粉碎沙量为 21.1 克。由于特屈拉辛难于由燃烧转变为爆轰，故使得它不适宜用做雷管，而只限用于火帽中。即使起爆混合物中含 2% 的特屈拉辛，也能改善此混合物的冲击和摩擦感度的均一性，因而使特屈拉辛适于用做以摩擦引燃的起爆混合物的敏化剂。

高氯酸特屈拉辛的爆炸性能也是有意义的。

2. 特屈拉辛的制造

德国的某工厂〔31〕用 8% 的亚硝酸钠溶液和 12.5% 的硫酸氨基胍溶液（以石蕊试纸为指示剂，用醋酸略予酸化）制造特屈拉辛。

往反应器（即用于制造叠氮化铅的反应器，见图 49）中加入 50 升亚硝酸钠溶液（其

● 沙试实验是测定起爆药起爆力的方法之一。详见 П. Ф. 布勃诺夫所著“起爆药”一书（国防工业出版社出版，1958年 4 月第一版）。——译者注

中含 4 公斤亚硝酸钠），并加热至 50～55°C。随后往此热溶液中加入 40 升硫酸氨基胍溶液（其中含干物料 5 公斤），加料时间为 1～2 小时。硫酸氨基胍溶液的加料速度影响生成的结晶的大小。溶液加入过快，生成小结晶；而加入过慢，则生成大结晶。

在有些工厂[32]，还往反应液中加入糊精，以得到更均匀的结晶。硫酸氨基胍溶液全部加入后，反应器内容物继续搅拌 30 分钟，然后停止搅拌。特屈拉辛结晶沉淀于反应器底，倾析沉淀上部的水后，再用新水将沉淀覆盖，重行搅拌，静置和倾析水层。最后，用强劲水流将特屈拉辛冲洗至布过滤器上。在过滤器上，产品先用水，最后用乙醇洗涤。含乙醇的特屈拉辛连同滤布转移至一胶木容器中。为了使产品能均匀干燥，用乙醇洗涤是必需的。只含水的特屈拉辛在干燥时，由于特屈拉辛在水中的溶解度很低，其结晶易于互相粘结。乙醇的存在可完全防止这种现象产生。特屈拉辛用一般的方法（见第 127 页）在温度 45～55°C间干燥。

由上述数量的原料，可制得 2.6～2.7 公斤产品。

沉淀槽中收集的废特屈拉辛，可喷入直接蒸汽销毁。

3. 氨基胍与亚硝酸的其它反应

进行制备特屈拉辛的反应时，应当注意的是，所用的原料液应既不含无机酸，又没有过量的醋酸。

当硫酸氨基胍用亚硝酸钠处理时，与胍结合的硫酸分子，足以从亚硝酸钠中释出反应所需的亚硝酸量。

在过量的无机酸存在下，反应以不同的方式进行，此时生成的最终产物是叠氮化脒●(IV)。

$$NH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH-NH_2+HONO\longrightarrow NH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-N_3+2H_2O$$

IV

化合物（IV）与酸能生成盐，其硝酸盐、高氯酸盐和苦味酸盐具有爆炸性能，但无起爆性能。

叠氮化脒● 在水中沸腾时不分解，但用浓氢氧化钠溶液处理时，它水解形成叠氮化钠。在稀氢氧化钠或稀酸作用下，它异构化成 5-氨基四氮杂茂（V）：

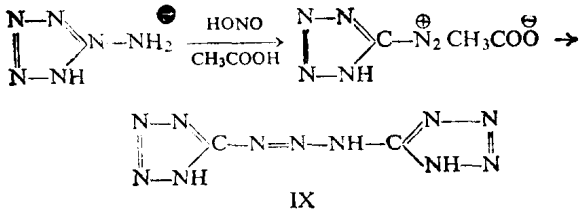
$$NH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-N_3\longrightarrow NH_2-C\begin{array}{l}=N\\ \quad\ \ \diagdown\\ \quad\ \ NH\end{array}\!\!\begin{array}{l}N\\ \|\\ -N\end{array}$$

V

曾试图将氨基四氮杂茂用做无烟和无焰的发射药的一个组份。

在过量醋酸存在下，氨基胍与亚硝酸反应也生成 1,3-二个四氮(杂)茂三氮烯（IX）。这可能是首先生成 5-氨基四氮杂茂，随后它又重氮化，而重氮化生成的重氮化合物再与未重氮化的氨基四氮杂茂结合：

●● 此二处原文称化合物（IV）为azidoguanidine，为与前面统一，仍译成叠氮化脒。——译者注



IX

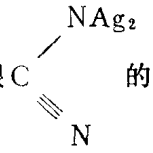
4-2-2 亚硝基胍

有人曾提议将亚硝基胍用做一个弱的起爆药[38]。此化合物是淡黄色结晶，加热至165℃时爆炸。

根据资料[33]，在室温（低于20～25℃）及氯化铵参与下，在中性介质中，用锌粉还原硝基胍，可制得亚硝基胍。产物与氧化锌及锌盐沉淀一起被过滤出来，随后从过滤所得的混合物中，用热水（65℃）可萃取出亚硝基胍。当萃取液冷却至0℃时，亚硝基胍结晶析出。得率约为50%。

亚硝基胍与硫酸接触时，爆炸性地分解。在干燥状况下，亚硝基胍是很安定的，但在水存在下或在潮湿大气中，它发生分解。亚硝基胍在安定性方面的缺陷使它不能实际应用。

§4-3 氰氨盐

资料[34]叙述了以氰氨钙与硝酸银作用制造氰氨银  的方法，同时还叙述了氰氨银的爆炸性质。资料[35]叙述了一个在硝酸铵、氨和表面活化剂存在下，从氰氨银水溶液中长成它的大结晶的方法。某些人研究了在温度150℃至360℃间加热时，氰氨银结晶的缓慢分解[35,36]。他们采用电子显微镜观察分解过程。

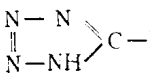
从这些工作中得到的主要结论是：

（1）只有在自结晶相内部空隙引发分解的特殊情况下，才能观察到金属分解产物近旁的核晶过程。

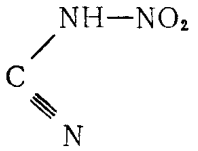
（2）一般说来，在结晶表面上的所有地方均发生分解。

（3）分解生成的银，在结晶表面上是很活动的。

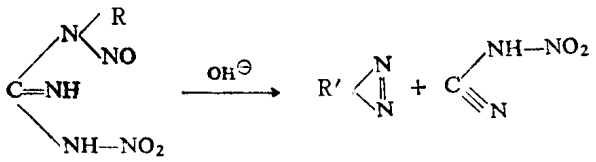
（4）在结晶表面上，出现将分解较多和分解较小区域分开的界线。

● 原文此结构式有误，应为  。——译者注

§4-4 硝基氰氨盐



硝基氰氨钾的爆炸性质首先引起了人们的注意[37]。在从0℃至室温下，用氢氧化钠水溶液水解N-烃基-N-亚硝基-N′-硝基胍以制脂肪族重氮化合物时，作为一个副产物分离出了硝基氰氨钾：



（R代表烃基，R′代表亚烃基）

据资料〔38〕报导，曾制得了一些硝基氰氨盐，其方法系在适当的溶剂中，以各种金属氯化物作用于银盐●，或者以各种金属的碳酸盐与硝基氰氨的乙腈溶液反应。其中的某些硝基氰氨盐具有起爆性能，但大多数不能推荐实际采用，因为它们的冲击感度过低（落锤重5公斤，落高为300厘米时不爆炸）。

据资料〔39〕报导，只有下述数种硝基氰氨盐具有较大的感度，可以考虑实际应用，它们是：硝基氰氨的钾盐、锡盐、铅盐、钡盐和银盐。

比较了资料〔40〕的实验结果后得出，硝基氰氨的银盐和钡盐的起爆能力与80:20的雷汞和氯酸钾的混合物相同，而比80:20的叠氮化铅和斯蒂芬酸铅的混合物要小。这可以从表38的数据看出。

表 38

起爆药	起爆1.25克特屈儿所需的极限起爆药量(克)	粉管冲量(克)
叠氮化铅-斯蒂芬酸铅(80:20)	0.15	110
二硝基重氮酚-氯酸钾(75:25)	0.25	103
雷汞-氯酸钾(80:20)	0.40	83
硝基氰氨银	0.45	91
硝基氰氨钡	0.50	80

尽管硝基氰氨盐具有十分有希望的起爆性能，但由于它们的吸湿性大，故仍未获实际应用。

例如，由于它们的吸湿性，在空气中干燥过的四水合硝基氰氨铅，当落锤重5公斤及落高325厘米时不发生爆炸。不过用高氯酸镁干燥后，当落高为15厘米时，其爆炸百分数即达100%，而无水硝基氰氨铅当落高为10厘米时即发生爆炸。

§4-5 硝基酚盐

4-5-1 苦味酸铅

一些苦味酸盐已在硝基化合物部分中阐述过。某些多硝基酚的重金属盐具有起爆性能。

● 系指硝基氰氨银。——译者注

这类物质中，最先为人们所知道的一个是苦味酸铅。由于它对机械冲击作用很敏感，因而在实际应用它时产生了一些困难。

有些研究者比较了苦味酸铅和其他起爆药的冲击感度，并发现，苦味酸铅比其他任何起爆药都要敏感[41]。这些研究者还研究了苦味酸铅在热金属板上的分解。与加热至341℃的金属表面接触时，它经过3秒钟后爆炸，与加热至370℃的金属表面接触时，经1秒后爆炸。

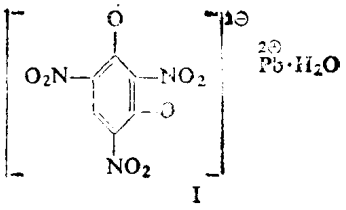
有人根据上述研究结果，计算出导致苦味酸铅爆炸的热分解的活化能是55.6千卡/克分子。

第二次世界大战期间，德国曾小规模采用过含有苦味酸铅的装填火帽的击发药，用于制造仅生成很少量气体产物的电引信。

用于上述用途的苦味酸铅系用如下方法生产[42]。往装有搅拌器的不锈钢反应器（用于制造叠氮化铅和其他起爆药的反应器，见图49）中，加入8升含1.44公斤硝酸铅的溶液和15升冰水，然后加入15升含1.5公斤苦味酸的溶液。反应过程中，温度应保持在6～10℃间。因为当苦味酸铅沉淀出来时，反应液的温度将升高，所以通常在苦味酸铅开始沉淀几分钟后便往反应器中加入多于7～8升的冰水。四小时后，将沉淀上部的液体倾析，而苦味酸铅结晶则转移至布过滤器上，并用10升乙醇洗涤，此乙醇中应加入500毫升30%的硝酸铅水溶液，以避免在洗涤时苦味酸铅溶于乙醇中。每一次能制得2.2公斤产品。

很细的苦味酸铅结晶，与水在一起成为浆糊状，随后将其干燥四天，干燥温度最初为40℃，最后为60℃。这样干燥后的产品用600目/厘米^{2}的丝筛筛选。然后将苦味酸铅与硅及铬酸铅混合。

4-5-2 斯蒂芬酸铅

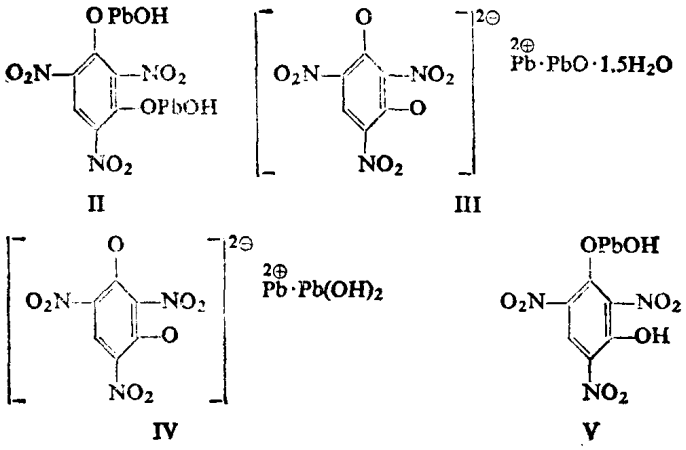


I

三硝基间苯二酚铅或斯蒂芬酸铅在德国也称为布莱特赖齐纳特（Bleitrizinat）或特赖齐纳特（Trizinat），在苏联也称为特尼里斯（Teneres）。

斯蒂芬酸铅通常系将硝酸铅溶液加入斯蒂芬酸镁溶液中制得。后者是一种易溶的三硝基间苯二酚的弱碱性盐。采用合适的盐做为原料和采用合适的反应条件（pH值、温度、原料加入的速度和次序）是很重要的，因为采用不适合的盐做为原料和采用不合适的反应条件时，容易导致生成碱性斯蒂芬酸铅，而它的起爆能力比斯蒂芬酸铅弱得多。

醋酸铅与斯蒂芬酸钠或斯蒂芬酸镁反应时生成碱性盐。所生成的碱性盐的化学组成取决于反应条件。通常认为碱性盐具有结构式（Ⅱ），即相应于二代盐：



II III

IV V

研究过这类碱性盐的一些人认为碱性斯蒂芬酸盐具有结构式(Ⅲ)[48]。

根据资料[44]，二代碱性盐（Ⅱ）可在65～70℃下将斯蒂芬酸盐的2%的氢氧化钠溶液缓慢加入硝酸铅水溶液中制得。该资料提出，结构式（Ⅳ）是这种盐可能的结构式。

最后，还有可能生成一代碱性盐，这种盐大概具有结构式(Ⅴ)。在小心控制下，将碱性盐与硝酸作用，它可转化成中性盐。

中性盐具有特征的红棕色，而碱性盐是黄色的。

1. 斯蒂芬酸铅的性质

斯蒂芬酸铅（中性盐Ⅰ）几乎不溶于水（15℃时每100毫升水中溶解0.04克)和大多数有机溶剂。在室温和高温（例如75℃)下，它是很安定的。它也不吸湿，在室温下的潮湿大气中，它的吸水量仅0.05%。它的比重是3.1，假密度是1.0～1.6。

资料[45]给出了一个制备中性斯蒂芬酸铅（Ⅰ）的方法。该法主张从水溶液中制备无水盐结晶。但从其他研究者的著作来看，他们怀疑在水溶液中是否能真正形成无水盐。有人在研究了中性斯蒂芬酸铅（Ⅰ）的脱水后得出，将中性盐（Ⅰ）在115℃下加热16小时，可使之完全脱水。如加热温度更高（135～145℃)，脱水速度可更快（图53)。资料[46]报导，无水斯蒂芬酸铅在潮湿大气中，能吸水重新形成水合物。这个实验结果曾为人所证实[44]。根据资料[44]做出的中性斯蒂芬酸铅在30℃时的水合曲线示于图53。

中性斯蒂芬酸铅为橙色，在50℃时与吡啶反应，约经一小时后形成淡黄色的针状结晶，后者是$\frac{1}{2}$个分子的吡啶与1个分子的碱性斯蒂芬酸铅组成的分子加成物：

$$C_6H(NO_2)_3OH(OPbOH)\cdot\frac{1}{2}C_5H_5N$$

根据某些研究者的看法，中性盐结晶含有一个或半个分子结晶水时，对它的冲击感度产生有利的影响[74]。含水中性盐的冲击感度比较低。据资料[29]报导，在落锤实验中，落锤重为1公斤时，使含水中性斯蒂芬酸铅爆炸所需的落高为23厘米，而雷汞为8～10厘米，叠氮化铅为23厘米。

文献[41]的研究表明，在采用重2公斤落锤的落锤实验中，使中性斯蒂芬酸铅爆炸所

需的功是 5.0 公斤·米/厘米^2，而苦味酸铅是 0.04 公斤·米/厘米^2。

斯蒂芬酸铅的爆发点是 267～268℃。

一些研究者研究了斯蒂芬酸铅在温度 200℃至 228℃范围内的分解情况[48]，还有些人推导出了下述的分解曲线方程式[49]：

$$p = ct^m$$

式中 p——分解产物产生的压力；

c——常数；

t——温度；

m——指数，其值在 0.88～4.43 间。

还有人研究了斯蒂芬酸铅在温度 195～229℃间的分解情况[50]。温度高于 235℃时，斯蒂芬酸铅开始爆炸分解。不同温度下，分解时间与压力的关系曲线示于图 54。分解动力学方程式为：

$$p = k(\tau - \tau_0)^2$$

式中 p——分解产物产生的压力；

k——速度常数；

τ——时间；

τ_0——表示过程● 终了的时间，约 10 分。

分解反应的活化能，有人提供的数据为 46.7 千卡/克分子，另一些人提供的数据为 33千卡/克分子，资料〔41〕提供的数据则为 42.2 千卡/克分子。

有人证实了资料〔44〕提供的数据：斯蒂芬酸铅脱水的活化能为 13 千卡/克分子。

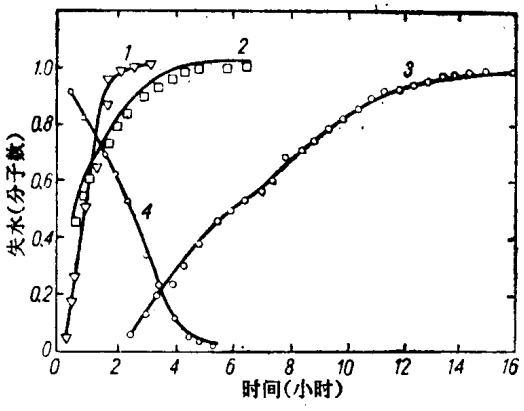


图53 在不同温度下加热中性斯蒂芬酸铅时，失去结晶水的情况[44]

1—145℃；2—135℃；3—115℃；4—30℃时的水合曲线。

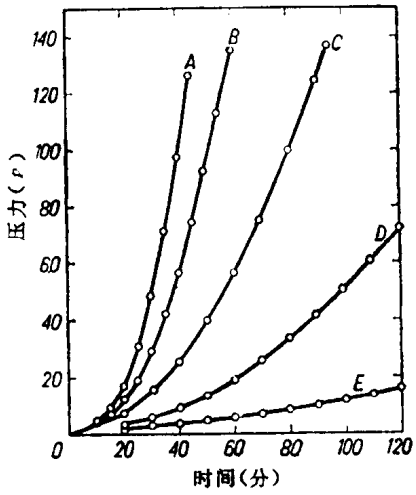


图54 一水合斯蒂芬酸铅在不同温度下分解时，时间与压力的关系[50]

A—229.3℃；B—224.4℃；C—216.9℃；D—214.5℃；E—194.9℃。

● 原文没有说明此"过程"系何过程，从该动力学方程式来看，不应是整个分解过程。——译者注

当斯蒂芬酸铅分解了约 30%后，图 54 中的曲线（A）和（B）发生转折。加速期的分解曲线近似抛物线。分解的机理可能是，首先在次结晶边缘发生核晶过程，随后反应发展至交界面不相连的晶粒。

资料〔51〕指出，斯蒂芬酸铅可由空气的绝热压缩引燃，计算出的引燃时的温度● 是 660℃，而资料〔52〕报导了采用氢气进行绝热压缩时，引燃斯蒂芬酸铅所需的能量是 0.046 卡/厘米^2。

某研究者研究了用放电火花的强光照射以引燃斯蒂芬酸铅的情况〔53〕。引起斯蒂芬酸铅爆炸所需的光能是 29 焦耳。该研究者还研究了引燃斯蒂芬酸铅所需的光能与斯蒂芬酸铅的温度的关系，得到一条直线（图 55），并用外推法求得，当斯蒂芬酸铅的温度为 480℃时，引燃它所需的光能为零。此温度比未被照射的斯蒂芬酸铅的爆发点高。

斯蒂芬酸铅对核辐射具有极好的抵抗力〔17〕。用同位素金 198 产生的强 γ-射线（平均照射剂量为 10^5伦琴/小时）照射 90 天后，斯蒂芬酸铅实际上未发生变化。照射 90 天后放出的气体体积仅 0.12 毫升/克。

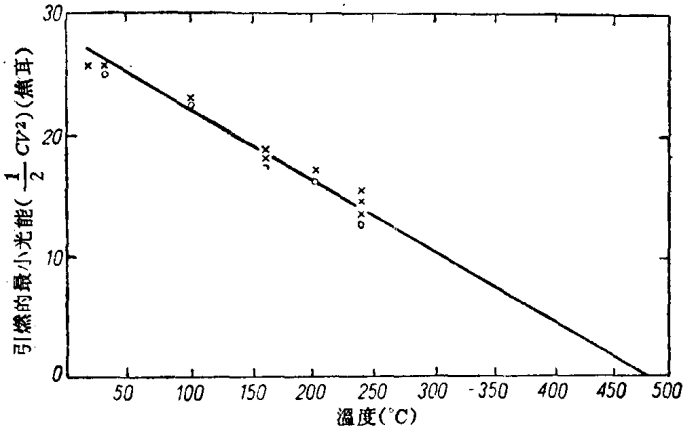


图55　引燃斯蒂芬酸铅所需的最小光能与环境温度的关系〔53〕

×—发火；○—不发火。

用火焰或电火花直接作用于斯蒂芬酸铅时，它很易引燃，这是斯蒂芬酸铅的特征。斯蒂芬酸铅对静电放电特别敏感，这是在 1938 年就被人发现了的〔54〕。

斯蒂芬酸铅的这个性质后来为很多研究者所证实〔55~57〕。此后人们弄明，由于斯蒂芬酸铅在干燥、倾注、搬运和搅拌等时引燃而发生的大量偶然事故，是因为积累静电的放电所引起的。曾经试图在斯蒂芬酸铅中加入石墨以减低它对静电的感度，但是未能成功，处理斯蒂芬酸铅仍然是很危险的。

处理干燥斯蒂芬酸铅的设备的所有部件，现已特别注意仔细接地。工房的地板应采用含石墨或铝粉的沥青或软材料（塑料）制成，以使它能导电。在生产中，当不可避免需要人工处理斯蒂芬酸铅时，操作者应站在用氯化钙溶液饱和的毡布板上。

为了防止工房中的空气过于干燥（干燥的空气有利于静电的积蓄），工房四周应悬挂湿布或者采用空气调湿设备。

● 指被绝热压缩的空气的温度。——译者注

更现代的方法是往工房通入用放射性盐电离了的空气。

由于斯蒂芬酸铅的金属含量高（44.25%），所以它是一个十分弱的炸药。

其爆速是：

密度 0.93 时为 2100 米/秒

密度 2.6 时为 4900 米/秒

密度 2.9 时为 5200 米/秒

斯蒂芬酸铅也是一个很弱的起爆药，甚至 1.0 克斯蒂芬酸铅也不能引爆在压力 2000 公斤/厘米^2 下压装的太安。因此，它不能用来装填雷管，而只限用于：

（a）不锈的火帽击发药〔所谓西诺克赛得（Sinoxyd）〕；

（b）加入装于雷管中的叠氮化铅中，以改善叠氮化铅的引燃性能；

（c）做为叠氮化铅的覆盖层，以保护叠氮化铅不受二氧化碳的作用和改善叠氮化铅的引燃性能（图 56）。

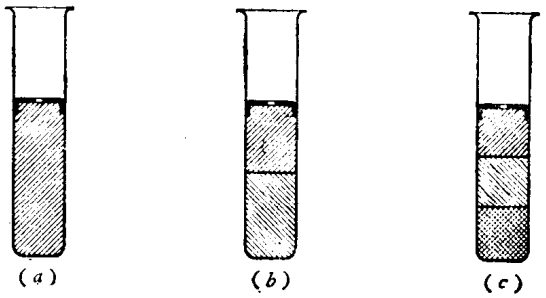


图56 雷管

（a）装填单一炸药（雷汞或叠氮化铅）；（b）装填起爆药和猛炸药；

（c）装填一层起爆药和二层猛炸药。

2. 斯蒂芬酸铅的制造

德国某工厂采用的制法[31]，系首先制备斯蒂芬酸镁溶液，其方法是将 20 公斤氧化镁加入到 120 公斤三硝基间苯二酚在 350 升水中的悬浮液中（有一部分三硝基间苯二酚溶于水中）。由于放出反应热，反应液的温度自动上升，但还应于以加热，使温度升至60℃。将这样制得的溶液在布过滤器上过滤，滤液用水冲稀至比重为 1.043(波美度 6°)，然后将其倾入一桶中静置 10 小时，溶液的温度随后降至 25～30℃。

从上面制得的斯蒂芬酸镁溶液，倾析出 86.4 升清液，而积集有沉淀的下层溶液则不用。将所得的清液在搅拌下加热至 60℃，然后于 20～30 分钟内，往其中加入 22.7 升 34 %的硝酸铅溶液(比重 1.274，波美度 31°)，加料时，继续搅拌，温度保持在 60℃。二种溶液混合后，将反应器内容物尽可能快的冷却至 25℃，达到此温度时，停止搅拌，以让生成的斯蒂芬酸铅结晶沉淀。将结晶上部的液体倾析，而结晶则首先用水流从反应器内冲洗至布过滤器上，并在此再行用水洗涤，其方法与洗涤其他起爆药相同。由上述数量的原料可制得约 8 公斤斯蒂芬酸铅●。

产品在 65～70℃间分批干燥，每批一次干燥 1.2 公斤，所用干燥器与干燥雷汞的相

● 原文此处误为叠氮化铅。——译者注

同。干燥后的产品用前面所述的方法筛选。

产品的筛分分析表明，其结晶大小如下：

用孔径为 0.1 毫米的筛筛选时，有 8% 的物料不能通过筛孔

用孔径为 0.075 毫米的筛筛选时，有 33% 的物料不能通过筛孔

用孔径为 0.060 毫米的筛筛选时，有 32% 的物料不能通过筛孔

用孔径为 0.040 毫米的筛筛选时，有 18 % 的物料不能通过筛孔和有 9% 的物料通过筛孔

废斯蒂芬酸铅可加入过量的碳酸钠销毁，此时大部分铅沉淀为碳酸盐，同时生成斯蒂芬酸钠溶液。此溶液用铁屑处理并用硫酸酸化，以使硝基还原。这样处理后的斯蒂芬酸铅废药不再会有危险。

3. 制造斯蒂芬酸铅的连续法[58,59]

连续法制造斯蒂芬酸铅可以在与制造叠氮化铅同样的装置中进行（图 50），不过应事先将设备清洗和更换流量计。

生产时，需要下述原料：用于制造斯蒂芬酸镁的三硝基间苯二酚和氧化镁及硝酸铅。所有的原料都应用蒸馏水溶解。

制造斯蒂芬酸铅的沉淀温度应比制造工业叠氮化铅略高。

所有其他操作均与制造叠氮化铅的相同。

用连续法制得的斯蒂芬酸铅结晶呈球状（图 57）。

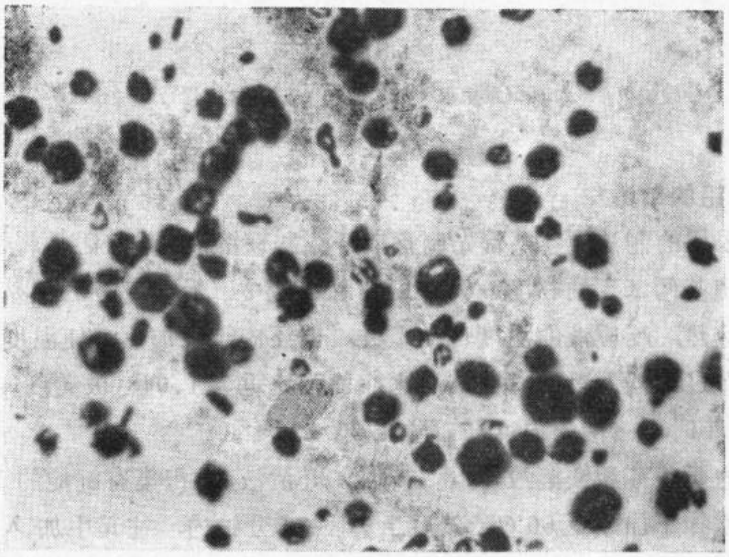


图57　用连续法制得的斯蒂芬酸铅结晶[59]

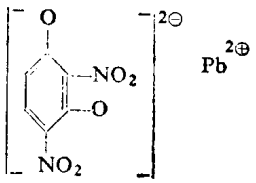
4-5-3　其他斯蒂芬酸盐

有些人研究了斯蒂芬酸钡的热分解，并发现其与斯蒂芬酸铅水合物相似（图 54）[50]。

分解曲线的转折点在物料分解 50% 后发生。分解反应的活化能是 36.5 千卡/克分子。

根据资料[41]，斯蒂芬酸铊具有与斯蒂芬酸铅相似的性质，但前者的冲击感度比后者高得多。它们对温度的敏感程度是相同的：与加热至 351 ℃的金属表面接触，经 1 秒后发生爆炸。斯蒂芬酸铊热分解反应的活化能近 80 千卡/克分子。

4-5-4 二硝基间苯二酚铅



此化合物系以硝酸铅热溶液作用于二硝基间苯二酚钠溶液制得。当反应液冷却时，铅盐即沉淀析出。二硝基间苯二酚铅易被直接火焰引燃，并以很大速度燃烧。它的起爆能力比斯蒂芬酸铅弱，冲击感度和摩擦感度比斯蒂芬酸盐低。因此，晚近人们将其用为火帽击发药的一个组份。因为处理二硝基间苯二酚铅较处理斯蒂芬酸铅安全，所以将前者用于火帽击发药是适宜的。二硝基间苯二酚的制备已在硝基化合物部分讨论过。

§4-6 亚硝基酚盐

以亚硝酸作用于酚，很易制得亚硝基酚。亚硝基酚的某些重金属盐具有弱的起爆性能。它们是：二亚硝基酚铅和三亚硝基间苯三酚铅。

由于二亚硝基酚铅易于在火焰的直接作用下引燃，所以它在制造用电火花或火焰引燃的火帽击发药方面获得了一定的应用。二亚硝基酚铅的缺点是安定性相当低：加热至120℃经2小时后爆炸，加热至80℃经10天后发生显著的分解。

§4-7 硝 胺 盐

一些研究者制得了一些亚甲基二硝胺 $H_2C\begin{matrix}NH—NO_2\\NH—NO_2\end{matrix}$ 的盐[60]，并且发现其银盐和铅盐具有起爆性能，它们的爆发点和冲击感度列于下表。

表 39

盐	爆发点	2公斤落锤使50%爆炸的落高
银盐	195℃	10厘米
铅盐	213℃	12厘米

§4-8 “异硝胺”（亚硝基羟胺）盐

曾有人建议将某些亚甲基二异硝胺 $(CH_2)(N_2O_2H)_2$ 的盐用做起爆药[61]。

亚甲基二异硝胺钠系在乙醇钠参与下，用丙酮与一氧化氮按下述一系列反应制得[62]：

$$CH_3COCH_3+4NO+2C_2H_5ONa\longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3COCH(N_2O_2Na)_2+2C_2H_5OH \qquad (14)$$

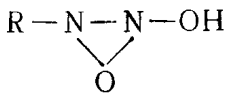
反应（14）生成的产物（Ⅰ）在水中发生水解：

$$CH_3COCH(N_2O_2Na)_2+H_2O\longrightarrow CH_3COOH+\underset{\text{Ⅱ}}{CH_2(N_2O_2Na)_2} \qquad (15)$$

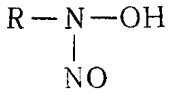
水解的结果生成亚甲基二异硝胺钠（Ⅱ）。在水溶液中，可沉淀出亚甲基二异硝胺的重金属盐，其中的某些重金属盐（例如铊盐）具有弱起爆药性能。

这些化合物的结构，曾经长时期含混不清。某研究者最初认为异硝氨基具有—N—N—OH 的结构，然而他在进一步的研究中发现，异硝胺与用亚硝酸作用于羟胺 的β-衍 生物制得的亚硝基羟胺的衍生物是一样的。但他并未由此对异硝胺的结构得出任何明确的结论，尽管此时已有人通过异硝胺异丁酸的合成，证明了异硝氨基具有亚硝基羟胺结构[63]。

有人认为异硝胺是或者具有结构式（Ⅰ）或者具有亚硝基羟胺结 构 式（Ⅱa）的化合物[64]：

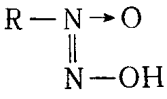


Ⅰ



Ⅱa

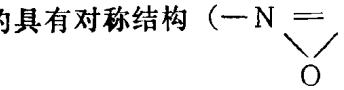
对于结构式（Ⅱa），还可能互变异构成（Ⅱb）：



Ⅱb

有人曾发表如下见解：在异硝胺中，活泼氢原子总是与氧原子相连的，而在硝胺的不同的互变异构体中，活性氢原子或者与氮原子相连，或者与氧原子相连。

根据另一些人的研究，可得出如下结论：偶氮氧基具有不对称的结构（—N→N—），

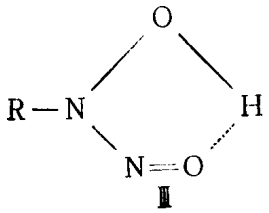
而不是像以前所假定的具有对称结构（—N  N—），因此认为异硝氨基具有对称 结 构（Ⅰ），看来是不可能的。

资料〔66〕也认为硝基苄异硝胺酯具有硝基苄-N-亚硝基羟胺的结构：

$$O_2N\cdot C_6H_4CH_2N(OR)NO \quad (\text{如Ⅱa})$$

$$\text{或 } O_2N\cdot C_6H_4CH_2(NO)NOR \quad (\text{如Ⅱb})$$

但资料〔67〕的作者在研究亚甲基二异硝胺的紫外吸收光谱时，没有发现亚硝基所特有的谱带。这被当做是否认这类化合物具有亚硝基羟胺结构的证明。反之，亚甲基二异硝胺甲酯具有典型的亚硝基化合物的光谱。已经证明[68]，由某些研究者制得的亚硝基羟胺衍生物[69]的紫外光谱中，没有亚硝基谱带，据认为这是由于这类化合物中存在氢键所造成的：



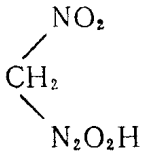
Ⅲ

当然，在酯中不可能存在这种氢键，所以在酯的光谱中，的确具有亚硝基所特有的谱带。

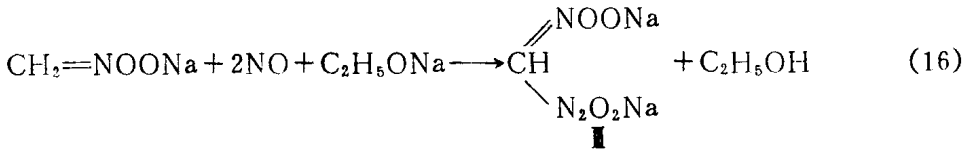
有人发现[60]，亚甲基二异硝胺盐的性质与亚甲基二硝胺盐的性质明显不同。而且亚甲基二异硝胺不是亚甲基二硝胺的互变异构体。最近，通过红外吸收光谱的研究，证明了异硝胺具有亚硝基羟胺结构[70]。

亚甲基二异硝胺钠与水溶性重金属盐的水溶液作用，能产生重金属盐❽沉淀。曾建议将某些重金属盐❽用做起爆药[61]。铊盐 $CH_2(N_2O_2Tl)_2$ 说明了这类化合物一些特别有意义的性质。

有人还研究过硝甲基异硝胺盐[71]：



根据资料[62]，在乙醇钠参与下，以一氧化氮作用于硝基甲烷钠可制得硝甲基异硝胺的酸式异构体的钠盐：



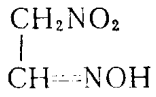
$$CH_2{=}NOONa + 2NO + C_2H_5ONa \longrightarrow CH(NOONa)(N_2O_2Na) + C_2H_5OH \qquad (16)$$

Ⅱ

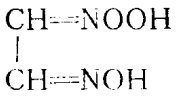
硝甲基异硝胺的某些重金属盐，看来具有起爆性能，但因为分子中存在硝基，使其起爆能力大大减弱。因此，类型Ⅱ的盐是比相应的亚甲基二异硝胺金属盐较弱的起爆药。

§4-9 中棕酸盐

中棕酸是硝基乙醛肟：



它的酸式异构体具有下述形式：



在高温下，以氢氧化钠作用于硝基甲烷可制得此化合物[72,73]。有人发现[74]，中棕酸的某些重金属盐具有弱的起爆性能，中棕酸本身则是一个相当弱的炸药，其铅铸扩张值是240厘米^3。

§4-10 乙二酸盐

早在1883年，就有人注意到了某些乙二酸盐（例如乙二酸汞或乙二酸银）具有起爆药

❽ 指亚甲基二异硝胺的重金属盐。——译者注

的性质[75]。

这类起爆药没有实际用途。然而从理论上的观点来看，它是有意义的，这主要是由于乙二酸盐分解的通式是：

A固体 ⟶ B固体 + C气体

因此，乙二酸盐的分解与叠氮化物的分解类似。已经发表了几篇关于乙二酸银($Ag_2C_2O_4$)的论文。根据这个反应式●，乙二酸银分解的仅有产物是金属银和二氧化碳，这已为人所证明[76]。

如果预先将乙二酸银暴露在紫外光下照射，其热分解速度可增高[77]。

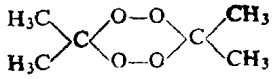
乙二酸盐热分解时，生成金属银的碎片。这已为电导测定[78]或伦琴射线研究[79]所证明。

有人研究了乙二酸银在110～130°C间的热分解[80]。他认为，乙二酸银的分解与叠氮化钡的分解类似。

乙二酸汞分解时，看来是以与乙二酸银分解有所不同的机理生成汞，它在完全分解前生成中间产物乙二酸亚汞[81]。

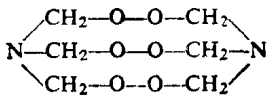
§4-11 过氧化物

长时期来，过氧化物的爆炸性能就引起了人们的注意，这主要是因为它们具有良好的起爆性能：即它们在密闭空间内易于由燃烧转变成爆轰。但尽管如此，实际上没有一种过氧化物得到实际应用。这是因为一些过氧化物相当不安定，而另一些过氧化物则很易挥发，并且所有的过氧化物的摩擦感度和冲击感度均甚高。例如，在硫酸存在下，以过硫酸钾作用于丙酮即很容易制得的过氧化丙酮[82]

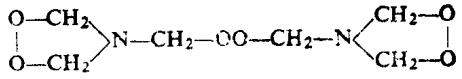


根据某研究者的研究[83]，它具有很高的蒸汽压，室温下即很易挥发。在开口容器内铺成薄层的过氧化丙酮，在约3个月内失重一半。德国某研究院在直径为6.3毫米的管内测定了过氧化丙酮的爆速[84]：当比重为1.6及1.2时，爆速分别为5190米/秒和5290米/秒。

可能具有实际重要性而且对其进行过十分广泛研究的过氧化物是六亚甲基三过氧化双胺，即所谓HMTD，此化合物的熔点为145°C，可能的结构式是（Ⅰ）或（Ⅱ）：



Ⅰ[82]



Ⅱ[85]

● 指上述的乙二酸盐分解的通式。——译者注

在甲醛参与下，以过氧化氢作用于铵盐，第一次制得六亚甲基三过氧化双胺[86]。后来，以过氧化氢处理六亚甲基四胺也制得了此化合物[87]。

现在，对上述二个结构式，还颇难决定那一个是正确的；但是，六亚甲基三过氧化双胺中含有亚甲氨基N—CH_2和过氧基—O—O—，这一点看来是肯定的。这个观点已得到实验的支持[88]：在硝酸铵存在下，以硝酸作用于六亚甲基三过氧化双胺，导致生成黑索金和甲酸。

六亚甲基三过氧化双胺可如下制备：在浸于冰和食盐混合物的烧瓶中，将14克六亚甲基四胺溶于45克30%的过氧化氢中，然后在温度低于0℃下，往此溶液中加入21克粉末状的柠檬酸。待柠檬酸全部加完后，将反应物在0℃下搅拌3小时，然后在室温下静置2小时，再将所得的白色结晶产物过滤出来，并用水和乙醇洗涤，再在室温下干燥。

用下述方法也制得了六亚甲基三过氧化双胺[89]：在硝酸参与下，以过氧化氢作用于六亚甲基四胺。但得率比上面的方法较低。

六亚甲基三过氧化双胺几乎不溶于水和大多数有机溶剂。根据研究[90]，它在高于室温时即挥发，在75 ℃时显著分解并失出甲胺，在100℃经24小时后，它完全分解。在水中沸腾时，六亚甲基三过氧化双胺由于分解而溶入水中，同时放出氧气，其水溶液中含有氨、甲醛、乙二醇、甲酸和六亚甲基四胺。

将六亚甲基三过氧化双胺扔于已加热至200 ℃的金属表面上，它立即爆炸。扔于149 ℃的金属表面上，经3秒后爆炸。它是一个很猛烈的炸药，在直径为5.5毫米的管内，当密度为0.88时，其爆速是4510米/秒。

六亚甲基三过氧化双胺的冲击感度比雷汞低(落锤重2公斤时，引起它爆炸所需的落高为3厘米，而对雷汞来说，落高2.5厘米即已足够)，但做为一个炸药，它比雷汞猛烈得多。

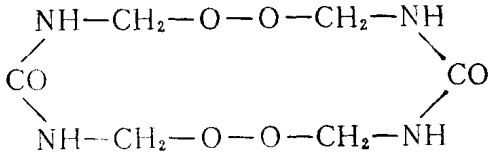
作为起爆药，六亚甲基三过氧化双胺也远比雷汞猛烈，例如，仅0.08克在压力67公斤/厘米^{2}下压装的六亚甲基三过氧化双胺即能起爆梯恩梯，而用雷汞起爆时，则需0.26克。对苦味酸及特屈儿来说，用0.05克六亚甲基三过氧化双胺起爆，即足以产生相当于用0.21～0.24克雷汞起爆所产生的爆轰。

六亚甲基三过氧化双胺的比重是1.57，但其假密度仅0.66。在压力170公斤/厘米^{2}下，其装药密度可达0.91。即使在压力730公斤/厘米^{2}下，它也不易被“压死”。

尽管六亚甲基三过氧化双胺起爆性能优良，但由于它的安定性可疑而未获实际应用。

晚近，有人推荐将六亚甲基三过氧化双胺用做治疗癌症的药物[91]。他们曾给摄护腺癌患者口服六亚甲基三过氧化双胺，得到了肯定的治疗效果。

另一个过氧化物，即四亚甲基双过氧化双碳酰胺具有与六亚甲基三过氧化双胺类似的性质，它可能具有下述结构式：



此化合物系以过氧化氢和硝酸作用于脲和甲醛的水溶液制得[92]。

有人曾建议将它用做起爆药，但由于与其他过氧化物同样的原因（即安定性不够好和

机械冲击感度很高）而未实际成功。

过氧化物和臭氧化物是一类为数众多的化合物，由于理论的和实际的原因，受到了人们日益增多的注意。特别是，在聚合物工业中，过氧化物广泛的用为催化剂和中间产物。

这个课题已超出本书的范围。对这方面有兴趣的读者可参阅资料[94,95]和其它专题论文、评论和专著[96~98]。

§4-12 乙炔及其盐（乙炔化物）

很早人们即已知道，乙炔在压缩时能发生爆炸。实验指出[99]，在温度低于500℃时，如压力低于3公斤/厘米^2，乙炔不会发生爆炸。在510℃及压力2.05公斤/厘米^{2}下，乙炔可发生爆炸。在室温下，如将乙炔绝热压缩至压力达170公斤/厘米^2，它也可发生爆炸。

乙炔是一个吸热化合物，它的生成热（$-\Delta H_f$）是-54.9千卡/克分子。因此，虽然乙炔爆炸时不发生氧化反应，但它的爆热仍很高，为1870千卡/公斤，而爆炸气体生成物体积仅60升/公斤，爆温约2700℃。

固体乙炔（熔点约-83℃）对冲击钝感，而当密度为0.64时能用8#雷管引爆，其爆速为2500米/秒，铅堵扩张值为300厘米^3。

被压缩的气态乙炔也能爆轰。根据资料[100]的数据，压缩至8个大气压的乙炔，在直径为1/2吋的管中，以1817±7米/秒的速度爆轰；在直径为1吋的管中，以1870±22米/秒的速度爆轰。根据资料[101]的数据，压缩至3～6个大气压的乙炔，在直径为$1\frac{1}{2}$吋的管中，以1848米/秒的速度爆轰。

乙炔的重金属盐具有起爆药的性能，但只有乙炔亚铜适宜实际应用。

4-12-1 乙炔亚铜

早在1866年，即制得了乙炔亚铜，其方法系以乙炔作用于氯化亚铜的氨溶液[102]。乙炔亚铜是黄褐色的或红棕色的粉末，不溶于水和大多数有机溶剂。

为了确定乙炔亚铜的化学组成，需要进行很多研究。一些研究报告指出[103,104]，新沉淀和干燥的乙炔亚铜的近似组成是：$Cu_2C_2\cdot H_2O$。有人认为，在硫酸或氯化钙上干燥乙炔亚铜，可得到无水产品[105,104]。

乙炔亚铜可形成胶体溶液[106]。采用亚铜盐的稀氨水溶液，有利于胶体状态的形成。

在一般温度和低于100℃下，乙炔亚铜是安定的。与乙炔铜一样，它在盐酸中加热时分解[102,107]。氰化钾溶液也能使乙炔亚铜分解并失去乙炔。资料[108]指出，乙炔亚铜与30%的过氧化氢溶液反应，生成类似乙醛的化合物。

乙炔亚铜在空气中于120～123℃时爆炸，但在压力为5个大气压的乙炔气中，在250℃时只分解而不爆炸。根据资料[109]，乙炔亚铜很容易用电火花引爆。

除了分子式为Cu_2C_2的乙炔亚铜外，在中性或微酸性介质中，以乙炔作用于某些亚铜盐，可制得亚铜的络盐。例如，以乙炔作用于硫代硫酸亚铜，有人制得了含有硫代硫酸根的乙炔亚铜[110]。以碘化钾与乙炔作用，可制出含碘的乙炔化物[104]。

必须注意使乙炔亚铜不致被乙炔铜污染。当用于反应的氯化亚铜含有铜盐时，这种情

况是可能发生的。因为乙炔铜不安定，甚至加热至50～70℃即发生爆炸，所以防止乙炔亚铜被乙炔铜污染是有重要意义的。乙炔铜的冲击感度和摩擦感度也比乙炔亚铜高。纯乙炔铜为黑色或棕色。

很多研究者推荐在还原性物质（例如羟胺[111]、二氧化硫[112]和硫酸肼[113]）存在下沉淀乙炔亚铜，以免它被乙炔铜污染。

乙炔亚铜沉淀法在分析化学中用于铜的定量测定。因为处理乙炔铜是危险的，所以人们研究出一种在沉淀乙炔化物时预先将铜盐还原成亚铜盐（例如用羟胺还原）的方法[108]。乙炔亚铜的羟胺溶液用作乙炔化试剂[114]。

乙炔亚铜用做电引信引火药的主要成分，因为它特别易于被电火花或灼热的金属丝引燃并产生猛烈的炽热火焰。

4-12-2 乙 炔 银

以乙炔通入氯化银的氨溶液生成的乙炔银（Ag_2C_2）是白色粉末。由于它的生成热为负值，且其数值特别大（$-\Delta H_f=-87.15$千卡/克分子），所以它的爆炸性能甚至比乙炔亚铜还强。它的爆发点为200℃。它没有实际价值。

§4-13 其他各种起爆药

4-13-1 硫 化 氮

硫化氮（N_4S_4）系以氨作用于溶在苯中的二氯化硫制得[115]。它的熔点为178℃。

$$6\,SCl_2+16NH_3\longrightarrow N_4S_4+2S+12NH_4Cl$$

硫化氮可如下制造：将一体积的二氯化硫溶于8～10体积的二硫化碳中，冷却溶液并往其中通入干燥的氨气，直至早先生成的棕黑色沉淀重形溶解，并生成一种含有绒屑状氯化铵的橙黄色溶液为止。将橙黄色溶液过滤，并将滤液蒸发至干。所得的干残渣用沸腾的二硫化碳萃取以除去残渣中的硫，而不溶于二硫化碳的物质即粗硫化氮。将热萃取液冷却，还能沉析出一定量的硫化氮。此二部分粗产品合并，用二硫化碳重结晶。

硫化氮不溶于水，微溶于乙醇和乙醚，稍溶于二硫化碳和苯。在室温下，它能被水在一定程度上水解，并生成游离的硫、二氧化硫和氨。硫化氮的比重是2.22。

硫化氮的摩擦和冲击感度比雷汞低，它是一个比雷汞弱的起爆药，它的爆炸变化加速度远远小于雷汞，它的爆发点是207℃。硫化氮是一个特别强烈的吸热化合物，它的生成热（$-\Delta H_f$）是-138.8千卡/克分子[116]。

在很多专利中，硫化氮被推荐用于装填引信和帽管等，但尽管如此，它仍未在实际中应用。

4-13-2 硒 化 氮

硒化氮系以氨作用于氯化硒制得[117]。它是一个橙红色的无定形爆炸性粉末。

许多人研究过硒化氮的爆炸性质[118,119]。它的爆发点是230℃，对摩擦和冲击很敏感。硒化氮是一个强烈吸热化合物，生成热（$-\Delta H_f$）是-169.2千卡/克分子。

4-13-3 硫氰酸盐

二十世纪初，某些金属（例如汞和铜）的硫氰酸盐曾被推荐用做含氯酸钾的火帽击发药的组份。硫氰酸盐曾被预期做为雷汞的代用品，但只有硫氰酸铅稍有实际意义。

用适当浓度的碱金属硫氰酸盐溶液处理被硝酸稍微酸化的硝酸铅溶液，可制得硫氰酸铅 $Pb(CNS)_2$。

将硫氰酸铅长期暴露在日光或紫外光的照射下，它变成黄色。在水中沸腾时，硫氰酸铅转变成碱性盐 $Pb(CNS)_2 \cdot Pb(OH)_2$，此碱性盐的性能如同弱起爆药。硫氰酸铅用做某些火帽击发药的组份。

4-13-4 络盐

以氨作用于银、金和铂盐的水溶液或作用于氧化银所生成的贵金属络盐，第一次显示了这类络盐在激烈加热、与火焰直接接触或受到摩擦和撞击时能够发生爆炸的能力。

后来发现很多能生成典型络盐的其它金属（Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、Mn、Ni和Zn），也能生成爆炸性的配位化合物。

这些物质的组成随反应条件（主要是所用试剂的浓度）而改变。某研究者曾提请人们注意下述类型的络"氨"的氯酸盐和高氯酸盐的有意义的爆炸性质：

$$[M^{I}(NH_3)_4](ClO_2)_2$$
$$[M^{I}(NH_3)_4](ClO_4)_2$$
$$[M^{II}(NH_3)_6](ClO_3)_3$$
$$[M^{II}(NH_3)_6](ClO_4)_3$$

这些盐的爆炸性质曾被许多研究者研究过[120,121]。另一些人还研究了与上述类似的络合物，这种络合物与上述络盐的不同点是氨被肼所取代。

络盐 $[Cu(NH_3)_4](ClO_3)_2$ 具有起爆性能，但它没有实际用途，因为它在空气中即相当快的失去氨。在潮湿空气中，它容易水解。高氯酸六氨络镍 $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$● 是一个相当强烈的炸药，密度为 1.39 时的爆速是5300米/秒。

有人还制得了肼络金属的氯酸盐：$[Cd(N_2H_4)_2](ClO_3)_2$ 和 $[Ni(N_2H_4)_2](ClO_3)_2$● 及类似的高氯酸盐，经证实此高氯酸盐是碱性盐。

上述的氯酸盐是强烈的起爆药，其起爆力超过雷汞甚至超过叠氮化铅。镉盐的爆发点是 125℃，镍盐的爆发点是 170℃。镉和镍的碱性高氯酸盐也是起爆药，但较氯酸盐弱，而较雷汞稍强。

所有这些盐的冲击感度都很高，其中大多数高于雷汞。

相应的硝酸盐（NO_3 代替 ClO_3 或 ClO_4）不具起爆性能。

另一类有意义的爆炸配位化合物是络"氨"的叠氮化物，它们具有下述通式：

$$[M^{I}(NH_3)_2](N_3)_2$$
$$[M^{I}(NH_3)_4](N_3)_2$$

● 似应为 $[Ni(NH_3)_4](ClO_4)_2$。——译者注

● 此分子式原文误为 $[Ni(N_2H_3)_4](ClO_3)_2$。——译者注

$$[M^{I}(NH_3)_6](N_3)_2$$●

$$[M^{I}(NH_3)_6](N_3)_3$$

Cd、Cr、Cu^{I}和 Ni 的这类络盐可由文献〔123〕所述的方法制得，但它们看来不具有足以实用的安定性。

另一类配位中包括叠氮基的钴氨络合物也曾被人制得〔124〕：

$$[Co(NH_3)_5N_3]X_2$$

其中　　X＝Cl，Br，I，NO_3，N_3

和　　$[Co(NH_3)_5N_3]Y$

其中　　Y＝CrO_4，S_2O_3，S_2O_6

这类络盐中只有高氯酸盐（X＝ClO_4）表现有显著的感度和可能具有起爆性能。从实用的观点看来，其他络盐似乎没有有价值的性质。

以二价铜盐、亚镍-镍盐或氧化银的氨溶液作用于四硝基甲烷的乙醇溶液，制得了另一类络盐〔125〕。制备时生成不溶于水的沉淀，此沉淀能爆炸，但不安定，在水中沸腾时分解。

还有很多其它的爆炸性络盐，但它们在目前尚未实际应用。

资料〔126〕对各种爆炸性络合物发表过广泛的评论。

4-13-5 高氯酸银

某些迹象表明，高氯酸银具有起爆性能，因为在某些不能解释的情况下，高氯酸银大结晶在受到轻微摩擦时，即发生类似于叠氮化铅或叠氮化银大结晶的爆轰〔127〕。

这些性质尚未被详细研究。

§4-14 混合起爆药

4-14-1 概　　述

通常使用的起爆药都是混合物。由于混合物中各组份能互相取长补短，所以使用混合物常能得到人们所要求的结果。这一点对于制造火帽击发药是特别重要的，这种击发药系用击针引燃以产生能点燃发射药的炽热火焰，故它应当具有引爆能力。

雷管（第 179 页图 56）最初系用单一的雷汞或 80:20 的雷汞与氯酸钾的混合物装填。加入氯酸钾是为了改善雷汞的压药性能，因为单纯的雷汞不能方便地压装。同时，氯酸钾能增加雷汞的可燃性，因而允许采用较大的压药压力以改善装药的粘结性能。

雷汞或它与氯酸钾的混合物通常在压力 250～300 公斤/厘米^2 下压装。在压力 600 公斤/厘米^2 下压装时，它难于引燃并可能发生瞎火。

用于矿山爆破的雷管，根据其雷汞装药量，制成不同的大小并编以号数，各号雷管的装药量列于下表：

表　40

雷　管　号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
雷汞装药量(克)	0.3	0.4	0.54	0.65	0.8	1.0	1.5	2.0	2.3	3.0

● 此结构式原文如此，似有误。——译者注

在矿山爆破中，8*雷管用于起爆硝铵炸药，6*和3*雷管用于起爆硝化甘油炸药。

近代的雷管采用复式装药，即在底部装填如特屈儿或太安等猛炸药，而在顶部装填一层用以起爆猛炸药的雷汞或雷汞与氯酸钾的混合物（图56b）。采用这种装药方式，制造了用于矿山爆破的起爆力更大的雷管，其装药量示于下表：

表 41

雷管号数	5	6	7	8
特屈儿(克)	0.3	0.4	0.75	0.9
雷汞(克)	0.3	0.4	0.5	0.5

用叠氮化铅装填的雷管系采用铝制管壳。叠氮化铅可单独使用或者与斯蒂芬酸铅或特屈拉辛连同使用，后二者能改善叠氮化铅的可燃性能。叠氮化铅药层也可用斯蒂芬酸铅药层覆盖。叠氮化铅或它的混合物可在很高的压力（例如1000公斤/厘米^2）下压装。

叠氮化铅与斯蒂芬酸铅混合物的极限起爆药量随其组成改变的一般情况示于图58，此图系根据资料[40]绘出。该图还表明，单纯的斯蒂芬酸铅的起爆力甚低。

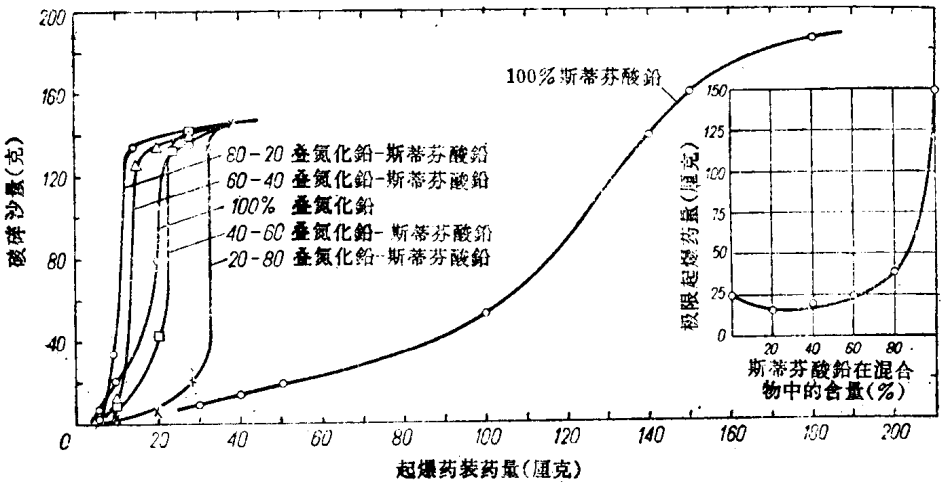


图58 叠氮化铅、斯蒂芬酸铅及它们的混合物起爆1.25克特屈儿所需的极限起爆药量[40]

使雷管中基本炸药爆轰所需的极限药量系用沙试法测定[127a]

装填叠氮化铅和其他炸药的铝壳雷管（例如装填1克特屈儿及0.3克叠氮化铅与斯蒂芬酸铅混合物的8*雷管）曾经用于采矿工业，这种雷管比装填雷汞-特屈儿的雷管具有更强的起爆力，但由于铝燃烧所引起的危险，铝壳雷管在煤矿中不久即被禁止使用。

苏联近代使用的TAT-1雷管，装填下述三层装药（图56c）：

底层——特屈儿	0.12克
中层——叠氮化铅	0.21克
顶层——斯蒂芬酸铅	0.06克

近代火炮的引信雷管还有的装填太安和叠氮化铅，并加入斯蒂芬酸铅或特屈拉辛以增加叠氮化铅的火焰感度。

（1）底层装填0.35克太安（在1800公斤/厘米^{2}下压装），中层也装填0.35克太安（不压装），顶层装填0.30克92.5%的叠氮化铅和7.5%的特屈拉辛的混合物（在1100～1800公斤/厘米^{2}下压装）。

靠近起爆药的那层炸药只用较小的压力压装，因而能使它较易于发生完全的爆炸。

（2）底层装填0.2克太安（在500公斤/厘米^{2}下压装），中层也装填0.2克太安（不压装），顶层装填0.4克80%的叠氮化铅和20%的斯蒂芬酸铅的混合物（在500公斤/厘米^{2}下压装）。

多年来，雷汞、氯酸钾（作为氧化剂）、硫化锑和玻璃粉的混合物●被广泛的用于火帽中。此混合物中雷汞的含量较小，为的是使此混合物不具有爆炸性能。由于同样的原因，此混合物中采用了较大量的氯酸钾做为氧化剂，这样能在一定程度上将雷汞冲稀。硫化锑是燃烧成分，它能产生炽热的火焰。加入玻璃粉是为了增加各组份之间的摩擦，以使此混合物对撞击更为敏感。

有些混合物还含有粘结剂，例如虫胶、树胶等。

例如，1883年德国使用的火帽击发药的组成如下：

雷汞	27%
氯酸钾	37%
硫化锑	29%
玻璃粉	7%

每100份击发药加入0.6份虫胶。

根据资料〔128〕，其他的火帽击发药的组成列于表42。

表 42

火帽种类	雷汞	氯酸钾	硫化锑
枪弹火帽	16.5	55.5	28.0
引信火帽	25	37.5	37.5
引信火帽	50	25	25

英国的火帽击发药还含有少量黑药，以延长由击发药爆炸生成的火焰，这种击发药的组成如下：

雷汞	约15%
氯酸钾	约35%
硫化锑	约45%
硫	约2.5%
黑药	约2.5%

含有雷汞、氯酸钾和硫化锑的击发药，容易损坏管膛的内壁，因为雷汞分解时析出的游离汞使管膛在膛内高温下发生烧蚀。氯酸钾分解产生的氯化钾留在管膛内，也强烈地腐蚀铁。硫化锑燃烧生成的二氧化硫也加剧管膛的损坏。因此，长时期来，人们就主张使

● 即火帽击发药。——译者注

用不含雷汞和氯酸钾的火帽击发药，但只有当采用斯蒂芬酸铅作为击发药的主要成分时，才找到无烧蚀性击发药的令人满意的配方。因为斯蒂芬酸铅难于用撞击引燃，所以加入添加物特屈拉辛以使其敏化。同时，用硝酸钡代替以前采用的击发药中的氯酸钾。

德国用于步枪和手枪的枪弹火帽的击发药的组成列于下表[81,82]。

表 43

组份	用于步枪和手枪的枪弹火帽的30/40*击发药	德国某工厂制造的步枪火帽击发药
斯蒂芬酸铅	40	30～35
特屈拉辛	3	2～3
硝酸钡	42	40～45
二氧化铅	5	5～8
硅化钙	10	6～12
硫化锑	—	6～9

捷克斯洛伐克的用于手枪枪弹火帽的击发药〔奥克赛得 (Oxyd)〕的组成与上述相似，即：

斯蒂芬酸铅	45%
特屈拉辛	5%
硝酸钡	33%
硫化锑	20%
铝-镁合金	5%

德国用于手榴弹的导火索的30*击发药具有如下的组成：

斯蒂芬酸铅	25%
硝酸钡	25%
二氧化铅	24%
硅粉	15%
玻璃粉	3%

4-14-2 混合起爆药的制造

以前，用于帽管的混合起爆药系将很好润湿的各组份在带玻璃罩的混合台上用木锹混合制得●。混合时，应不断往混合物中加水（特别是混合台边缘的物料，因为这些物料易于较快干燥）。混合好后，将浆状的混合物制成药粒，然后干燥和压装入雷管壳或火帽壳中。

在第一次世界大战前及随后一段时间内，这种湿混法曾被广泛采用。但由于用湿混法制得的混合起爆药制成的帽管在贮存时会发生变化，所以现在已不再采用湿混法了。这种可能是由于帽管混合起爆药中存在微量的水分而引起的变化会降低帽管的效能。如果混合起爆药中加有粘结剂（例如阿拉伯树胶等），这种微量水分能特别牢固的存留在物料中。水分的存在也能促进雷汞与压装混合起爆药的帽管壳体金属的反应。

● 即湿混法。——译者注

由于上述原因，混合起爆药各组份现已不采用湿混。有几种干混法，其中之一（即早期采用的袋式法）是将经干燥和筛选的混合起爆药的各组份置于一锥形绸袋（图 59）中[132]，绸袋的底系紧固于一橡皮框架上，绸袋内装有具橡皮环的绳子。紧固在锥形绸袋顶部的另一根绳子，通过一固定于工房顶板上的滑轮，操作人员在工房外或防爆墙后操纵这根绳子。当操纵绳子时，绸袋发生运动，绸袋内的物料则被搅拌均匀。拉动绳子，绸袋从上部翻转而将物料卸空。

某火药公司用于混合起爆药的同样类型的装置示于图 60[129]。此装置的主要部件是一个三角形橡皮托盘。依次升起和降落此托盘的各角，混合物各组份即被混合。升降操作系在混凝土防护壁后进行。

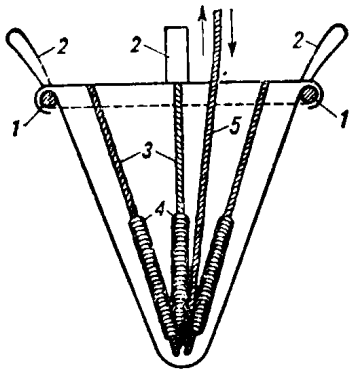


图59　混合起爆药的绸袋[132]

1—橡皮框架；2—悬挂绸袋的皮革凸耳；3—绳；4—橡皮环；5—混合绳。

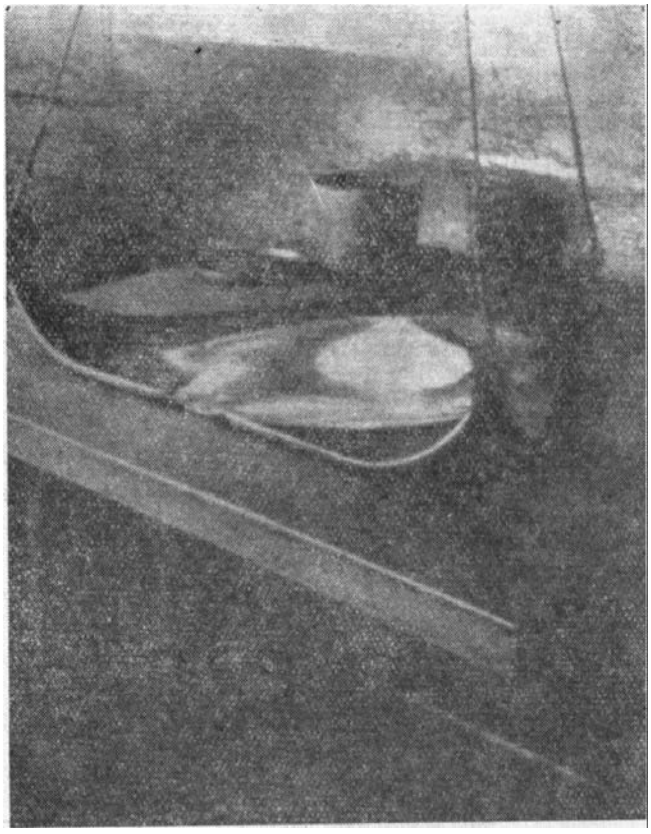


图60　某火药公司混合起爆药的橡皮托盘[133]

制造混合起爆药的较近代的方法，可将混合与干燥同时进行。这种装置的图解说明示于图 61。在该装置中，混合物系置于一开口的硬橡胶转鼓中，而转鼓则处于一倾斜的旋转板上。将经称重的并已知水分含量的湿物料置于转鼓中，随后往转鼓中通入热空气流，当转鼓中的物料被热空气流搅动时即得到干燥。这种装置也能用于干燥起爆药，例如雷汞、叠氮化铅等。

在德国某工厂[130]，采用直径约 20 厘米、长 45 厘米的纸板制成的转鼓，此转鼓安装在一水平的旋转轴上，在转鼓的圆柱表面上开有小孔。转鼓运转前，此小孔用橡皮塞塞住。随后用钩和绳，通过远距离操纵将此小孔开启。待转鼓中的物料搅拌均匀后，将其倾入预先准备好的箱子中。每一台转鼓均单独安装在用混凝土隔墙防护的工房中。工房的地面要

求铺以导电的软质材料。当处理很危险的含有斯蒂芬酸铅的混合起爆药时，搅拌混合应分步进行，以便制造最后的危险混合物的时间尽可能缩短。因此，应首先制备只含硝酸钡、硅化钙、硫化锑和二氧化铅的混合物。该混合物系在普通的木转鼓内大量制造。然后将已称重量的这种混合物与特屈拉辛和斯蒂芬酸铅用自动操作的装置(图62)进行混合。此装置采用圆台形纸板转鼓，其底部直径约 8～30 厘米，每一个这样的转鼓一次装料量为 400 克。转鼓上面有一纸板球形构，操作者可将一批混合物加入此构中，随后离开工房，并远距离

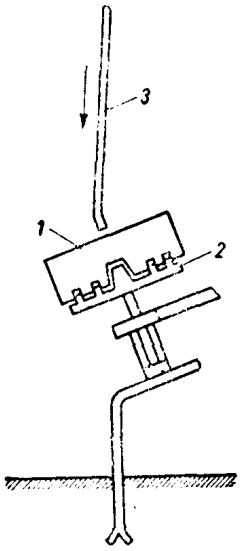


图61　同时混合和干燥起爆药的装置[132]

1—硬橡胶转鼓；2—倾斜的转鼓板；3—热空气入口。

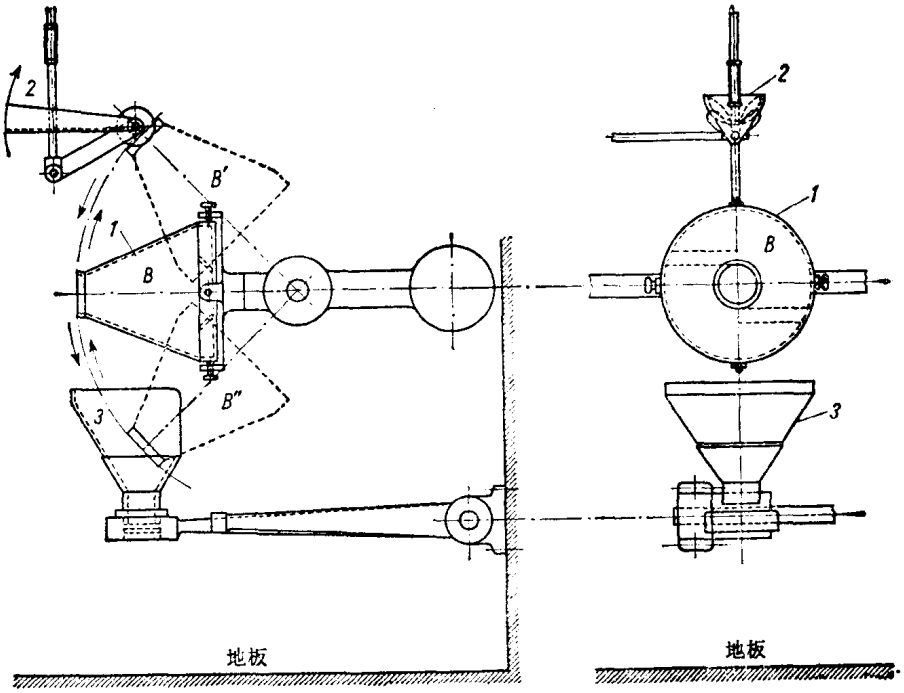


图62　德国某工厂混合起爆药的自动化装置[130]

1—纸板转鼓（B—混合时的水平位置，B'—装料时，B''—未装料时）；2—纸球形构；3—纸漏斗。

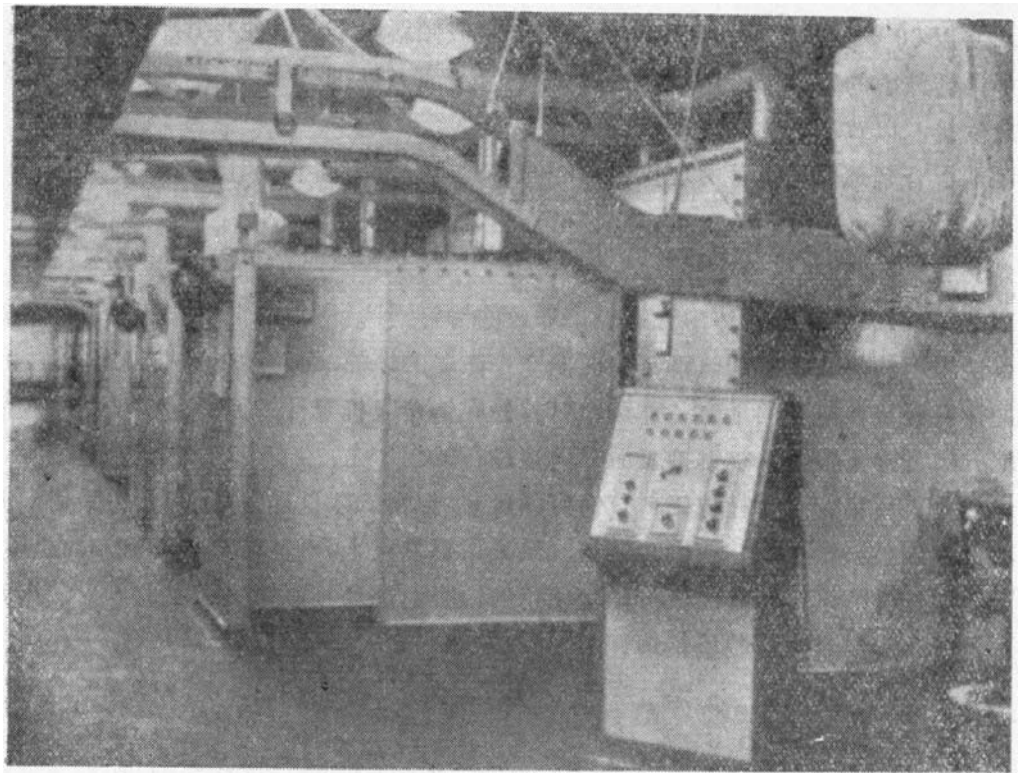


图63　雷管制造——雷汞装药和压药自动化车间概观

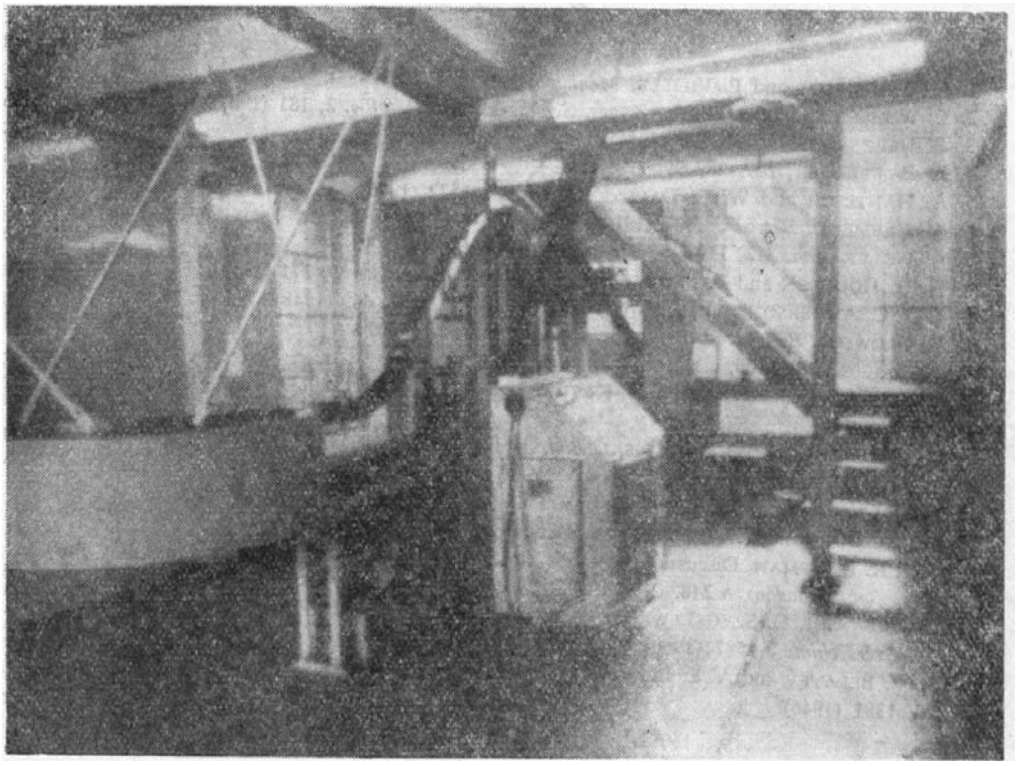


图64　雷管制造——雷管的电镀

令驱动机械运转，此机械首先转动球形杓，以便将物料倒入转鼓中，然后转鼓移动至水平位置，并以60转/分的速度转动7分钟，再令转鼓倾斜向下，以便将其中的物料倾入一纸漏斗中。转鼓中的物料卸除后，再回转至最初位置，然后令驱动机械停止运转。整套机械系如此安排，以致所有的动作都能自动进行。

制造混合起爆药和雷管的现代化工厂的布置概况示于图63和图64。

4-14-3 用于炸药铆钉的混合炸药

1937年，制成了在铆钉体内含有少量炸药的铆钉[131]。所用的混合炸药的成分系如此选择，以便当用灼热的铁器加热铆钉头时能产生微弱的爆炸，而这种爆炸使铆钉体发生膨胀，从而把铆钉固定在应有的地方。炸药铆钉首先在铆接飞机零件方面得到了广泛的应用，在这些地方，铆接不容易从被铆接表面的两边进行。

最初只采用铝合金（杜拉铝●）铆钉，后来，在第二次世界大战期间，也采用了钢炸药铆钉，但主要是限于小尺寸铆钉。最初，系采用爆发点十分低（例如180°C）的氯酸盐混合炸药装填这样的铆钉，其组成与帽管使用的混合起爆药相似。第二次世界大战期间，曾采用下述成分的混合炸药装填铝铆钉：

硝化甘露醇	15%
特屈拉辛	10%
铝	70%
粘结剂	5%

参考文献

1. M. BERTHELOT and P. VIEILLE, *Mém. poudres* **1**, 99 (1882-83).
2. L. WÖHLER and O. MATTER, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **2**, 181 (1907).
3. E. HERZ, Ger. Pat. 258679 (1911).
4. E. BAMBERGER, *Ber.* **28**, 444 (1895).
5. A. HANTZSCH and W. B. DAVIDSON, *Ber.* **27**, 1522 (1896).
6. A. KLEMENC, *Ber.* **47**, 1407 (1914).
7. L. WOLFF, *Ann.* **312**, 119 (1900).
8. H. H. HODGSON and E. MARSDEN, *J. Soc. Dyers Colourists* **59**, 271 (1943).
9. J. D. C. ANDERSON and R. J. W. LE FÈVRE, *Nature* **162**, 449 (1948).
10. B. GŁOWIAK, *Bull. Acad. Polon. Sci., sér. chim.* **8**, 1 (1960).
11. P. GRIESS, *Ann.* **106**, 123 (1858).
12. W. LENZE (1892), according to H. KAST, *Spreng- u. Zündstoffe*, p. 433, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1921.
13. D. SMOLEŃSKI and J. PLUCIŃSKI, *Biul. WAT*, **4-5**, 22 (1953).
14. F. M. GARFIELD, U.S. Pat. 24080059 (1946).
15. L. V. CLARK, *Ind. Eng. Chem.* **25**, 663, 1385 (1933).
16. J. VAUGHAN and L. PHILLIPS, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1560.
17. J. V. R. KAUFMAN, Discussion Roy. Soc., Initiation and Growth of Explosion in Solids, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) **A 246**, 219 (1958).
18. T. URBAŃSKI, K. SZYC-LEWAŃSKA, M. BEDNARCZYK and J. EJSMUND, *Bull. Acad. Polon. Sci., sér. chim.* **8**, 587 (1960).
19. A. F. BELAYEV and A. E. BELAYEVA, *Dokl. Acad. Nauk SSSR* **52**, 507 (1946); *Zh. fiz. khim.* **20**, 1381 (1946).

● 杜拉铝即硬铝。——译者注

20. B. GŁOWIAK, *Bull. Acad. Polon. Sci., sér. chim.* **8**, 9 (1960).
21. G. PONZIO, *Gazz. chim. ital.* **45**, II, 12 (1915).
22. A. QUILICO, *Gazz. chim. ital.* **62**, 503, 912 (1932).
23. G. PONZIO, *Gazz. chim. ital.* **63**, 471 (1933).
24. J. F. KENNEY, (Remington Arms Co. Inc.) U.S. Pat. 2728760 (1955); *Chem. Abstr.* **50**, 7462 (1956). *Chem. Zentr.* **1957**, 1082.
25. K. A. HOFFMANN and R. ROTH, *Ber.* **43**, 682 (1910).
26. K. A. HOFFMANN, H. HOCK and R. ROTH, *Ber.* **43**, 1087 (1910); K. A. HOFFMANN and H. HOCK. *Ber.* 43, 1866 (1910); **44**, 2946 (1911); K. A. HOFFMANN, H. HOCK and H. KIRMREUTHER, *Ann.* **380**, 131 (1911).
27. S. H. PATINKIN, J. P. HORWITZ and E. LIEBER, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 562 (1955).
28. H. RATHSBURG, Ger. Pat. 362433, 400814 (1921).
29. R. WALLBAUM, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **34**, 126, 197 (1939).
30. W. H. RINKENBACH and O. E. BURTON, *Army Ordnance* **12**, 120 (1931).
31. CIOS Report XXVII-38, Manufacture of Initiating Explosives.
32. CIOS Report XXXIII-48, Report on the Visit to D.A.G. Small Arms Factory, Stadeln.
33. T. L. DAVIS and E. N. ROSENQUIST, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2114 (1937).
34. A. CHRETIEN and B. WORINGER, *Compt. rend.* **232**, 1115 (1951).
35. H. M. MONTAGU-POLLOCK, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A **269**, 219 (1962).
36. F. P. BOWDEN and H. M. MONTAGU-POLLOCK, *Nature* **191**, 556 (1961).
37. A. F. MCKAY, *Can. J. Research* **23 B**, 683 (1950).
38. A. F. MCKAY, W. G. HATTON and G. W. TAYLOR, unpublished work, according to S. R. HARRIS [39].
39. S. R. HARRIS, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2302 (1958).
40. R. L. GRANT and J. E. TIFFANY, *Ind. Eng. Chem.* **37**, 661 (1945).
41. T. URBAŃSKI and K. KRUSZYŃSKA (SZYC-LEWAŃSKA), unpublished work (1937).
42. BIOS Final Report No. 833.
43. P. GRIESS, *Ber.* **7**, 1224 (1874).
44. R. A. ZINGARO, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 816 (1954).
45. E. HERZ, U.S. Pat. 1443328 (1919).
46. A. STETTBACHER, *Nitrocellulose* **8**, 3 (1937).
47. W. H. RINKENBACH in R. E. KIRK and D. F. OTHMER (Eds.), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 6, Interscience, New York, 1951.
48. H. R. HAILES, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 544 (1933).
49. W. E. GARNER, A. S. GOMM and H. R. HAILES, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1393.
50. F. C. TOMPKINS and D. A. YOUNG, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3331.
51. J. I. EVANS and A. M. YUILL, Discussion Roy. Soc., Initiation and Growth of Explosion in Solids, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A **246**, 176 (1958).
52. G. J. BRYAN and E. C. NOONAN, Discussion Roy. Soc., Initiation and Growth of Explosion in Solids, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) A **246**, 167 (1958).
53. J. H. MCAUSLAN, Ph.D. Thesis, Cambridge, 1957, according to F. P. BOWDEN and A. D. YOFFE, *Fast Reactions in Solids*, Butterworths, London, 1958.
54. J. BARCIKOWSKI, DOBRZYŃSKI and KIEŁCZEWSKI, unpublished work (1938).
55. I. HARTMANN, J. NAGY and H. R. BROWN, U.S. Bureau of Mines Techn. Paper 3722 (1943).
56. G. MORRIS, *Engineering* **164**, 49, 73 (1947).
57. J. TAYLOR and R. H. HALL, according to MORRIS [56].
58. J. MEISSNER, Brit. Pat. 500711 (1939).
59. J. MEISSNER, private information (1964).
60. T. URBAŃSKI, M. PISKORZ and J. MAZUR, *Biul. WAT* **8**, No. 84, 112 (1959).
61. T. URBAŃSKI and J. ZACHAREWICZ, *Wiad. Techn. Uzbr.* **18**, 16 (1932); T. URBAŃSKI and C. PIETRZYK, *Wiad. Techn. Uzbr.* IV, 10 (1935).
62. W. TRAUBE, *Ber.* **27**, 1507, 3291 (1854); *Ann.* **300**, 81 (1898).
63. M. GOMBERG, *Ann.* **300**, 59 (1898).
64. A. HANTZSCH, *Ber.* **31**, 177 (1898).
65. A. ANGELI, *Ber.* **29**, 1885 (1896); **59**, 1401 (1926); *Gazz. chim. ital.* **46**, II, 67 (1916).
66. A. HANTZSCH and E. STRASSER, *Ber.* **64**, 656 (1931).
67. R. N. JONES and G. D. THORN, *Can. J. Research* **27 B**, 828 (1949).
68. M. CARMACK and J. J. LEAVITT, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1221 (1949).
69. J. CASON and F. S. PROUT, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1218 (1949).
70. M. PISKORZ and T. URBAŃSKI, *Bull. Acad. Polon. Sci., sér. chim.* **11**, 597 (1963).
71. T. URBAŃSKI and T. WESOŁOWSKI, *Wiad. Techn. Uzbr.* **18**, 28 (1932).

72. P. FRIESE, *Ber.* **9**, 394 (1876).
73. W. STEINKOPF and C. KIRCHHOFF, *Ber.* **42**, 2030 (1909).
74. T. URBAŃSKI and M. KOWALCZYK, *Wiad. Techn. Uzbr.* **IV**, 22 (1935).
75. M. BERTHELOT, *Sur la force des matières explosives*, Paris, 1883.
76. J. Y. MACDONALD and C. H. HINSHELWOOD, *J. Chem. Soc.* **127**, 2764 (1925).
77. A. F. BENTON and G. L. CUNNINGHAM, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2227 (1935).
78. J. Y. MACDONALD and R. SANDISON, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 589 (1938).
79. R. L. GRIFFITH, *J. Chem. Phys.* **11**, 499 (1943).
80. F. C. TOMPKINS, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 206 (1948).
81. E. G. PROUT and F. C. TOMPKINS, *Trans. Faraday Soc.* **43**, 148 (1947).
82. A. BAEYER and V. VILLIGER, *Ber.* **33**, 2479 (1900).
83. T. URBAŃSKI, unpublished work (1930).
84. *Jahresber. Chem.-Techn. Reichsanstalt* **5**, 124 (1926).
85. C. GIRSEWALD and S. SIEGENS, *Ber.* **54**, 490 (1921).
86. L. LEGLER, *Ber.* **18**, 3343 (1885).
87. C. GIRSEWALD, *Ber.* **45**, 2571 (1912); **47**, 2464 (1914); Ger. Pat. 274522 (1912).
88. K. SZYC-LEWAŃSKA and T. URBAŃSKI, *Bull. Acad. Polon. Sci., sér. chim.* **6**, 165 (1958).
89. A. LEULIER, *J. pharm. chim.* [7], **15**, 222 (1917).
90. C. TAYLOR and W. H. RINKENBACH, *Army Ordnance* **5**, 463 (1924).
91. R. LEFEVRE and P. BARANGER, *Acta Union Intern. contre Cancer* **16**, 887 (1960).
92. C. GIRSEWALD and S. SIEGENS, *Ber.* **47**, 2464 (1911).
93. C. P. SPAETH, U.S. Pat. 1984846 (1935).
94. A. RIECHE, *Alkylperoxyde (und Ozonide)*, Steinkopff, Dresden-Leipzig, 1931.
95. A. G. DAVIES, *Organic Peroxides*, Butterworth, London, 1961.
96. A. V. TOBOLSKY and R. B. MESROBIAN, *Organic Peroxides*, Interscience, New York, 1954.
97. R. CRIEGEE, *Methoden der Organischen Chemie*, HOUBEN-WEYL, E. MÜLLER (Ed.), Thieme, Stuttgart, 1957.
98. V. KARNOJITZKI, *Les Peroxydes Organiques*, Hermann, Paris, 1958.
99. W. RIMARSKI and L. METZ, *Autogene Metallbearbeitung* **26**, 341 (1933).
100. E. PENNY, *Disc. Faraday Soc.* **22**, 157 (1956).
101. H. A. MAYES, *Disc. Faraday Soc.* **22**, 213 (1956).
102. M. BERTHELOT, *Ann. chim.* [4], **9**, 393 (1866).
103. R. BLOCHMANN, *Ann.* **173**, 167 (1874).
104. I. SCHEIBER and H. RECKLEBEN, *Z. anal. Chem.* **48**, 529 (1909); *Ber.* **44**, 210 (1911).
105. E. H. KEISER, *Am. Chem. J.* **14**, 285 (1892).
106. F. KÜSPERT, *Z. anorg. Chem.* **34**, 453 (1903).
107. A. SABANEYEV, *Ann.* 109 (1875).
108. O. MAKÓWKA, *Ber.* **41**, 824 (1908).
109. J. D. MORGAN, *Phil. Mag.* **45**, 968 (1923).
110. K. BHADURI, *Z. anorg. Chem.* **76**, 419 (1912); **79**, 355 (1913).
111. L. ILOSVAY, *Ber.* **32**, 2697 (1899); *Z. anal. Chem.* **40**, 123 (1901).
112. H. RUPE, *J. prakt. Chem.* [2], **88**, 79 (1913).
113. E. CATTELAIN, *J. pharm. chim.* [8], **3**, 321 (1926).
114. E. PIETSCH and A. KOTOWSKI, *Z. angew. Chem.* **44**, 309 (1931).
115. SOUBEIRAN, *Ann. Chim.* [2], **67**, 71 (1838).
116. M. BERTHELOT and P. VIEILLE, *Mém. poudres* **2**, 3 (1884–89).
117. R. ESPENSCHIED, *Ann.* **113**, 101 (1860).
118. VERNEUIL, *Bull. soc. chim. France* [2], **338**, 548 (1882).
119. R. SALVADORI, *Gazz. chim. ital.* **40**, II, 9 (1910); **42**, I, 458 (1910).
120. F. EPHRAIM and A. JAHNSEN, *Ber.* **48**, 41 (1915).
121. W. FRIEDRICH and P. VERVOORST, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **21**, 49 (1926).
122. H. FRANZEN and O. V. MAYER, *Z. anorg. Chem.* **60**, 247 (1908); **70**, 145 (1911).
123. W. STRECKER and E. SCHWINN, *J. prakt. Chem.* **152**, 205 (1939).
124. M. LINHARD and H. FLYGARE, *Z. anorg. Chem.* **262**, 233, 245, 338 (1950).
125. W. R. HODGKINSON and F. R. I. HOARE, according to *Chem. Zentr.* **1914** II, 435.
126. B. T. FEDOROFF, H. A. AARONSON, E. F. REESE, O. E. SHEFIELD, G. D. CLIFT *et al.*, *Encyclopedia of Explosives and Related Items*, Vol. I, Picatinny Arsenal, Dover, N. J., 1960.
127. F. HEIN, *Chem. Technik* **9**, 97 (1957); *Angew. Chem.* **69**, 274 (1957).
127a. According to C. E. MUNROE and J. E. TIFFANY, *Physical Testing of Explosives*, Bull. 346, U.S. Dept. of Commerce, Bureau of Mines, Washington, 1931.

128. A. G. GORST, *Porokha i vzryvchatyye veshchestva,* Oborongiz, Moskva, 1957.
129. T. L. DAVIS, *The Chemistry of Powder and Explosives*, J. Wiley, New York, 1943.
130. BIOS Final Report No. 1074, The Manufacture of 22 Rimfire Ammunition Dynamit A.G. at Nürnberg and Stadeln.
131. E. Heinkel Flugzeugwerke, Rostock und Rheinisch-Westphälische Sprengstoff A.G., Nürnberg, Ger. Pat. 648842, 655669 (1937); W. TESKE, *Aluminium* **19**, 523 (1937); **21**, 655 (1939); *Der Aluminium Praktiker* **1939**, 655.
132. L. VENNIN, E. BURLOT and H. LÉCORCHÉ, *Les poudres et explosifs*, Librairie Polytechnique Béranger, Paris–Liège, 1932.
133. T. L. DAVIS, *The Chemistry of Powder and Explosives*, J. Wiley, New York, 1943.

第三篇　混合炸药

概　论

现代实际使用的大多数炸药，不是单一的化合物，而是混合物。合理的选择混合炸药的各组分，可以使混合炸药获得人们所要求的性能。

例如，如果需要降低硝基化合物（如苦味酸）的熔点，可以往其中加入其他的硝基化合物以形成低共熔物；如果需要降低苦味酸的机械冲击感度，可以用石蜡将其钝感。

无烟药是另一类混合炸药。无烟药可以由硝化度不同的硝化纤维素（此硝化纤维素一部分呈胶态，一部分呈纤维状）与剩余溶剂和安定剂的掺合物混合制成；或为硝化纤维素溶于二乙基二苯脲（中定剂）和硝化甘油（硝化甘油中含有像硝基化合物、硝基胍和石墨等组分的掺合物）中的溶液。

黑药则是又一类混合炸药，它实际上是硝酸钾、木炭和硫的混合物。黑药的特点是它的各个组分都不是炸药。黑药及与其类似的混合物是一大类混合炸药的代表，这类混合炸药的主要组分是氧化剂。硝酸盐（如硝酸铵、硝酸钠和硝酸钾）和氯的含氧酸盐（如高氯酸铵和高氯酸钾、氯酸钠和氯酸钾）常用做氧化剂。这类混合炸药的另一个组分是可燃物，可燃物一般是爆炸性物质，例如芳香族硝基化合物。混合炸药经常采用的配方的原则，是要使氧化剂中含有的氧能被充分利用。

混合炸药中高熔点物质（如硝酸铵）的含量，可控制混合炸药的可熔性，使它们成为可熔的、半熔的或不熔的和可自由倾注的。混合炸药中也有的是塑性炸药，塑性炸药通常由含有高聚物组分的塑性基体组成。此外，混合炸药中还有含液氧或液态氧化剂（如液态二氧化氮）的液体炸药。

最后，还应当提及一类混合炸药，它们的组分是根据另一个原则选择的。此类混合炸药中含有能大大增加爆热的可燃物（例如铝、硅铁等），这些可燃物利用炸药中含有的氧●进行燃烧。

根据混合炸药的用途，将其分成三个主要类别加以讨论：猛性混合炸药，低级炸药或推进剂及混合起爆药。

猛性混合炸药将主要根据它们的稠度来分类，即分成可熔的、半熔的及不熔的，塑性的及液态的。在各类中，再按其最特征的组分加以区分。

推进剂将根据它们的组分分类，即分成：黑药及其类似的混合物，无烟药和液体火箭推进剂。

由于液体火箭推进剂的重要性，将以单独的一章叙述。这一章也包括液体猛性混合炸药。

混合起爆药已在起爆药部分（第二篇）叙述。

● 混合炸药中所含的铝经常与爆炸产物（如CO_2, CO, H_2O等）反应。——译者注

第一章　猛性混合炸药

§1-1　可熔混合炸药

1-1-1　硝基化合物的可熔混合炸药

最初将苦味酸用于熔铸装弹时，由于它的熔点高而产生了一些困难。因为需用过热蒸汽将其熔化，就带来了由于炸药在高温下长期加热所造成的危险。

某工厂的资料指出[1]，往苦味酸中加入其他的硝基化合物（如梯恩梯），即可避免这种危险。即使加入少量（5～10%）的硝基化合物，也能使苦味酸易于熔化，但不致严重降低其爆炸强度。

第一次世界大战及随后的一个时期内，俄国和法国曾很广泛的使用以苦味酸为主要组份的易熔混合炸药。苏联曾采用含51.5%或80%的苦味酸与48.5%或20%的二硝基萘的混合炸药装填航弹和制造爆破药包。

法国采用的可熔混合炸药的组成列于表44。

表44　法国采用的可熔混合炸药的组成

混合炸药名称	组成（%）					
	苦味酸	二硝基酚	梯恩梯	三硝基甲酚	硝基萘	二硝基萘
MDN	80	—	—	—	—	20
MNN	70	—	—	—	30	—
MTTC	55	—	35	10	—	—
MDPC	55	35	—	10	—	—
克雷赛利特(Cresylite)(60/40)	40	—	—	60	—	—

英国曾尝试过使用苦味酸与二硝基苯的混合炸药。文献〔2〕曾提议将苦味酸与二硝基萘或硝基萘混合。

有人曾研究过多种易熔混合炸药[3]：

① 50份苦味酸 + 50份三硝基甲酚 } 熔点80～83℃

② 55份梯恩梯 + 45份二硝基甲苯 } 熔点42～44℃

③ 10份梯恩梯 + 90份二硝基甲苯 } 39℃时开始熔化，65℃时全熔

1912年，德国曾采用过含35%梯恩梯与65%六硝基二苯胺（黑喜儿（hexyl））的混合炸药装填鱼雷。黑喜儿在熔融梯恩梯中的溶解度很小，加热至80℃时，此混合炸药成为

熔融态悬浮物，而将此半液态物质浇铸于弹体中。第一次世界大战期间，此混合炸药广泛用于装填鱼雷、地雷和航弹。第二次世界大战期间，还往此混合炸药中加入金属铝(第215页)。第一次世界大战期间，由于原料较难得到，用于装填航弹的这种混合炸药还加入硝酸铵，制成一种阿蒙纳尔（Ammonal）型的半液态混合炸药。有时，这种混合炸药不含黑喜儿、而以六硝基二苯硫代替，还有时以三硝基苯甲醚代替梯恩梯，这时形成下述组成的混合炸药：

① 50%梯恩梯
50%六硝基二苯硫

② 50%三硝基苯甲醚
50%六硝基二苯胺

③ 50%三硝基苯甲醚
50%六硝基二苯硫

上述混合炸药通常系以悬浮有未溶的六硝基化合物的熔融物浇铸于弹体中。

当甲苯缺乏时，曾以部分二硝基苯或三硝基萘代替梯恩梯。这样就形成下述组成的混合炸药：

① 各种配比的梯恩梯与二硝基苯的混合炸药 DiFp

② 65%梯恩梯
35%三硝基萘

第一次世界大战期间，意大利人曾采用下述组成的可熔混合炸药：

① MAT——60%苦味酸
40%梯恩梯
} 55～56℃时开始熔化，85℃时全熔。

② MBT——60%苦味酸
40%二硝基苯酚

苏联曾提出了一个制造可熔混合炸药的较新的方法[4]。该法研制出一种“L-合金”，它是一个在74℃时熔化的含有95%梯恩梯与5%三硝基间二甲苯的混合炸药，它的威力与梯恩梯相近，但较梯恩梯易于爆轰，这是因为“L-合金”在冷却过程中，在其中生成了很细的梯恩梯结晶之故。

第二次世界大战期间，德国曾部分以三硝基间二甲苯或三硝基间二甲苯与梯恩梯的混合物代替“L-合金”中的梯恩梯，当时德国最经常使用的一种混合炸药的组成是：

20%三硝基间二甲苯
80%梯恩梯
} 77℃时熔化（混浊）

此混合炸药系硝化硝基甲苯与硝基间二甲苯的混合物制得。

另一种用于代替梯恩梯的混合炸药具有下述组成：

45%三硝基间二甲苯
5%梯恩梯
50%特屈儿

此混合炸药系以与上述相同的方法制得，即硝化硝基间二甲苯与二硝基甲基苯胺的混

合物，然后将所得的硝化产物与梯恩梯混合而成。此混合炸药在80℃时熔化，威力比梯恩梯高，但需要较强的雷管引爆。

在美国，曾采用含70%特屈儿与30%梯恩梯的可熔混合炸药〔特屈托儿（Tetrytol）〕制造爆破药包和装填地雷，因为这种混合炸药的猛度比梯恩梯高，且较易爆轰。此混合炸药的熔点是68℃，其浇铸体（固态）的密度为1.61～1.65（即比梯恩梯的密度大），这使得有可能用此混合炸药制造比梯恩梯威力较高的装药。此混合炸药的爆速为7350米/秒，用弹道摆法测得的威力值为120（以梯恩梯为100），它的枪弹冲击感度较梯恩梯略高，在100～120℃时的化学安定性略低于特屈儿，但其试样在65℃下可成功地贮存二年。

在日本，采用过含三硝基苯甲醚的混合炸药，例如采用含60%三硝基苯甲醚和40%黑喜儿的98H_2炸药装填炸弹、鱼雷和深水炸弹。

第二次世界大战期间，为了增加混合炸药的威力，所有的参战国都采用了含黑索金的混合炸药。曾制造了含梯恩梯、黑索金和铝的可熔混合炸药及含梯恩梯、黑喜儿、黑索金和铝的混合炸药（第219页）。

在美国，曾采用名叫赛克洛托儿（Cyclitol）的含60%黑索金与40%梯恩梯的混合炸药装填航弹。此炸药的浇铸体的密度是1.65～1.70，爆速为7800米/秒，弹道摆法测得的威力值为130（以梯恩梯为100）。在美国，认为此混合炸药的冲击感度仅略高于梯恩梯，安定性与黑索金相近。这与资料〔5〕的研究结果不符，根据该资料的数据，此混合炸药（粉末状）的冲击感度和爆发点（225℃）与特屈儿相近。

表45及图65和图66概括了某研究者所测得的各种配比的黑索金与梯恩梯的混合炸药（粉末状）的爆速、铅铸扩张值、冲击感度和爆发点的数值[6]。

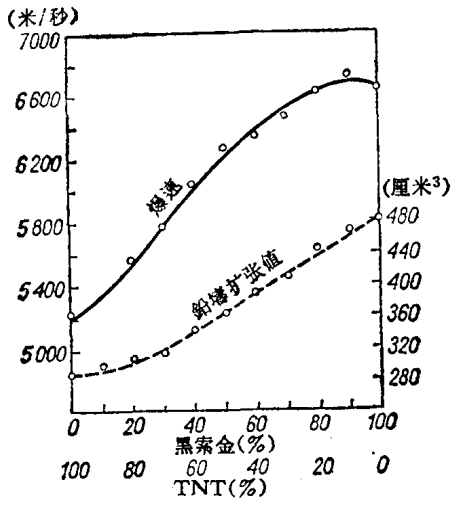


图65 黑索金与梯恩梯混合炸药的爆速(密度为1.04)和铅铸扩张值与其组成的关系[6]

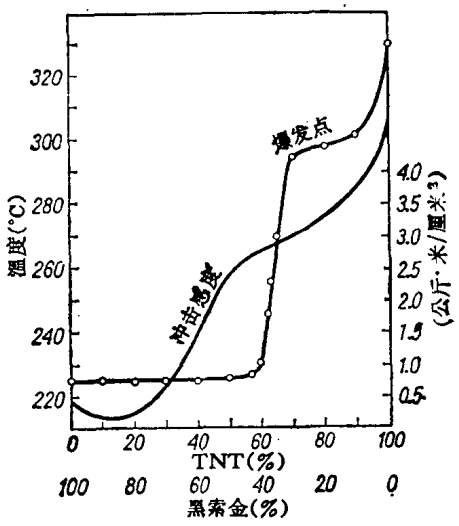


图66 黑索金与梯恩梯混合炸药的爆发点和冲击感度与其组成的关系[6]

表45　黑索金与梯恩梯混合炸药的爆炸性质

梯恩梯含量（%）	密度为1.04时的爆速（米/秒）	铅铸扩张值（厘米³）	冲击感度(50%爆炸)（公斤/厘米²）	爆发点（10°/分钟）（℃）
0	6590	480	0.22	225
10	6710	465	0.16	225
20	6620	445	0.21	224
30	6460	410	0.42	225
40	6335	390	0.95❶	225
50	6260	365	2.40	226
60	6035	345	2.50❷	231
70	5770	315	2.60	295
80	5570	310	2.80	298
90	5260	300	3.35	302
100	5230	290	4.10	328

❶ 等于特屈儿的感度。
❷ 等于苦味酸的感度。

日本曾采用含60%三硝基苯甲醚与40%黑索金的混合炸药装填鱼雷和以空心装药装填穿甲弹。这种混合炸药凝固后的密度为1.64，爆速为7700米/秒。美国还采用过名叫奥克托儿（Octol）的含75%奥克托金和25%梯恩梯的混合炸药。

第二次世界大战期间，也采用过太安，但其用量比黑索金要小，因为与黑索金比较，太安的冲击感度较高，而化学安定性较低。含太安的混合炸药，根据其用途不同，采用不同的配比。最广泛使用的是含50%太安和50%梯恩梯的混合炸药，熔融态的此混合炸药用于装填手榴弹和反坦克弹，粉末状的此混合炸药用于压装雷管。

太安与梯恩梯的混合炸药名叫彭托莱特（Pentolite）。配比为50/50的彭托莱特的密度为1.63～1.67，爆速为7450米/秒。此混合炸药与单一的太安比较，冲击感度较高而安定性较低[7]。

由资料〔6，8〕测得的太安与梯恩梯混合炸药的爆速、铅铸扩张值、冲击感度和爆发点以及根据资料〔9〕测得的该混合炸药的爆速，列于表46及示于图67和图68中。

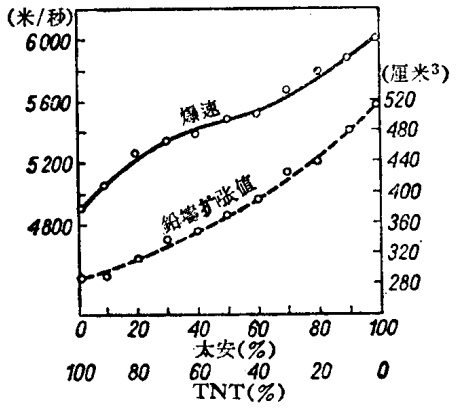


图67　太安与梯恩梯混合炸药的爆速(密度为1.04)和铅铸扩张值与其组成的关系[6]

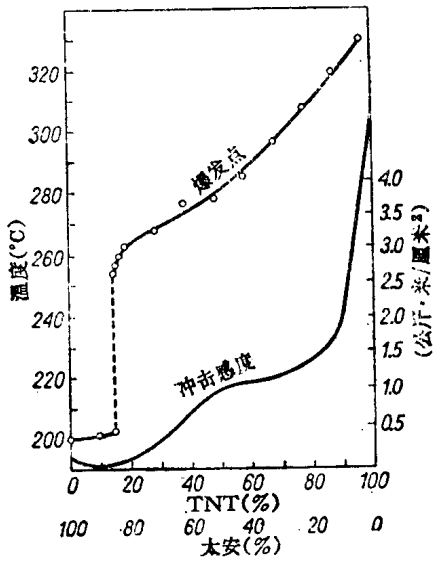


图68　太安与梯恩梯混合炸药的爆发点和冲击感度与其组成的关系[6]

表46　太安与梯恩梯混合炸药的爆炸性质

梯恩梯含量（%）	爆速（密度为1.04，装药直径为30毫米）（米/秒）	铅堵扩张值（厘米³）	冲击感度（50%爆炸）（公斤/厘米²）	爆发点（10°/分钟）（℃）	爆速[9]（密度为1.0，装药直径为8毫米）（米/秒）
0	6005	515	0.20	200	5200
10	5870	480	0.15	201	5000
20	5785	440	0.22	262	4790
30	5675	425	0.42	267	4600
40	5510	390	0.80	275	4550
45	—	—	—	—	4680
50	5490	370	0.99❶	277	4650
55	—	—	—	—	4950
60	5385	350	1.25	284	4400
70	5245	340	1.60	295	4100
80	5260	315	1.65	306	3720
85	—	—	—	—	3800
90	5050	295	1.75	317	3650
95	—	—	—	—	2050～3000
100	4865	290	4.10	328	—

❶ 等于特屈儿的感度。

某研究者研究了各种可熔和半熔混合炸药的浇铸体的结构[10]，这些混合炸药的一个组份是梯恩梯，另一个组份是下述物质中的一种：硝酸铵、太安、黑索金和特屈儿。该研究者还研究了单一梯恩梯的浇铸体。当研究梯恩梯与黑索金及梯恩梯与太安混合炸药的浇铸体时，发现太安和黑索金在熔融梯恩梯悬浮液中重结晶。这种现象使悬浮组份（例如黑索金）结晶颗粒增大，因而降低了半液态物在加热时的流动性。但当黑索金为很细的无定形结晶时，悬浮有黑索金的梯恩梯在加热时较易流动。当在特定的情况下进行重结晶而只生成少量较大粒的黑索金结晶时，也不致降低熔融物的流动性。

在研究梯恩梯与特屈儿混合炸药的凝固时，上述研究者没有确定在凝固物中是否存在梯恩梯与特屈儿的加成化合物。

粘度是梯恩梯与黑索金熔融混合炸药（黑索金主要系以悬浮颗粒存在于混合炸药中）的另一个重要参数，它曾被若干研究者所研究[11,12]。混合炸药中黑索金含量增加，其粘度也增加，如下所示：

100厘米³熔融梯恩梯中的黑索金含量(%)	0	10	20	30	40	50
粘　度(厘泊)	11.526	14.42	19.16	29.07	44.02	126.70

含黑索金的熔融梯恩梯的流变性，曾为一些人所研究[13]。

1-1-2　含硝酸铵的可熔混合炸药

另一类可熔混合炸药系以硝酸铵为主要组份，这类混合炸药中加有硝酸铵的助熔剂以降低硝酸铵的熔点。大多数助熔剂是各种金属硝酸盐和各种有机碱的硝酸盐，例如曾有人将等量的硝酸胍和硝酸铵混合，制得一种熔点为140℃的混合炸药。在后来的许多专利中，

提出过将下述物质做为硝酸铵的添加剂：10～20%的硝酸钠和约5%的其他物质（如无机氯化物、尿素、醋酸盐和双氰胺）。

在1914～1918年间，德国采用过下述混合炸药：

① No. 16

60～65%硝酸铵

10%硝酸钠

5%双氰胺

25～20%梯恩梯

② No. 20

65～67%硝酸铵

10～12%硝酸钠

3%醋酸钠

20%梯恩梯

上述混合炸药在105～110℃间熔化。

德国某工厂获得了一系列含硝酸铵和脂肪族胺硝酸盐的混合炸药的专利，例如：

① 55%硝酸铵

45%硝酸乙二胺

② 60%硝酸铵

40%硝酸甲胺

③ 55%硝酸铵

40%硝酸乙二胺

5%硝酸甲胺

第二次世界大战前几年，即已提出过降低硝酸铵熔点的另一个方法，此方法系往硝酸铵中加入六水合硝酸镁（即含六个结晶水的硝酸镁）$Mg(NO_3)_2.6H_2O$。由于含有结晶水，这类混合炸药在低于100℃以下熔化[16]。

第二次世界大战期间，德国也制造和使用了以硝酸铵为主要组分的可熔混合炸药，称为S炸药。

在所有这类混合炸药中，其可熔组分都是含有其他金属硝酸盐（例如硝酸钠、硝酸钾、含结晶水的硝酸钙）或有机碱（例如甲胺、乙二胺、胍等）的硝酸盐和尿素的硝酸铵。因为这类混合炸药凝固后，变得很致密，且很难爆轰，所以通常还往其中加入太安、黑索金或梯恩梯。某些这类混合炸药的组成列于表47。

表47 硝酸铵混合炸药的组成

组分 \ 混合炸药	S-19	H-5	—	43C
硝酸铵	73.3	50	50	45
硝酸钠	17.4	5	—	—
硝酸钾	—	—	—	—
四水合硝酸钙	—	15	15	15
二硝酸乙二胺	—	10	—	—
硝酸胍	—	—	10	10
尿素	9.3	—	—	—
黑索金	—	20	25	—
梯恩梯	—	—	—	30

含有金属铝的类似混合炸药的组成列于表 56（第 219 页）。

有些研究者曾提出过一类含硝酸铵、硝酸胍和硝基胍的易熔混合炸药[17]。根据他们的数据，此类混合炸药在低于 130°C 时熔化。一种含六份硝酸铵、二份硝酸胍和二份硝基胍的炸药（阿尔比特）曾被意大利采用。

有人测得，由上述三种组分形成的低共熔物在 113.2°C凝固，其组成是[18]：

60％硝酸铵

22.5％硝酸胍

17.5％硝基胍

曾有人提出采用硝酸铵和硝酸四甲基铵组成的可熔混合炸药[19]（第Ⅱ卷第 341 页）。

晚近曾有人提出，应用可熔炸药代替半熔炸药，为此，用较低熔点的硝酸酯来代替混合炸药中使用的梯恩梯。

例如，曾推荐了一种含 62％硝酸铵和 38％三羟甲基丙烷三硝酸酯的混合炸药[20]，此混合炸药为零氧平衡，当装药直径为 30 毫米和装药密度为 1.50 时，其爆速为 6150 米/秒；装药密度为 1.10 时，爆速为 4230 米/秒。它的铅堵扩张值为 127.5（以苦味酸为 100）。

此混合炸药的冲击感度很低，小于梯恩梯。

40％硝酸铵和 60％三羟甲基丙烷三硝酸酯的混合炸药可在 60°C 时熔化，可用于熔铸装弹，它凝固后的密度为 1.36，爆速为 5200米/秒。

1-1-3 可熔混合炸药的制造和选择

可熔混合炸药一般在用蒸汽或热水夹套加热的并带有搅拌器的金属锅中制造，将锅倾斜或者通过锅底的阀门卸料。

在法国，含苦味酸的混合炸药系在木桶中制造，这样可避免生成金属苦味酸盐。混合炸药用由硬质橡胶喷嘴喷入的直接蒸汽加热。当各组分混合好后，停止供应蒸汽，并用一玻璃虹吸管将硝基化合物上层的水倾析排除。随后将混合炸药排入木吊桶中，并在桶中于不停搅拌下冷却，再将冷却后生成的粒状混合炸药倾入木盘中，并在此进一步冷却，冷却时仍需不停的搅拌，以便能得到直径约 10 毫米的粒状混合炸药。

必须记住，虽然一般的硝基化合物的冲击感度和摩擦感度是不高的，但当它们在高温下熔化时，则变得较为敏感（梯恩梯的感度的这种变化情况已在第Ⅰ卷第 244 页讨论过），因此，通过熔化来制造这种混合炸药时，应当采用一种能够避免任何可能的摩擦和冲击的机械装置。采用以蒸汽或热水夹套加热的和带有搅拌器（此搅拌器能借助一个特殊的装置提升至锅外）的回转锅也许是最好的。当搅拌器自锅内提出后，将锅倾斜，即可将锅内容物卸出。

具有适当熔点的可熔混合炸药的组成，可根据二元和三元系统的热分析数据来选择。热分析能测定混合炸药凝固和熔化的起点和终点。

为了检验一个组分已知的混合炸药能否用于装弹●，需要测定不同配比的该混合炸药在各温度下的变化情况，并确定各组分是否形成低共熔物或分子化合物。这种热分析也能指出混合炸药各组分在液相中是否形成均相系统或固溶体等。

● 系指熔铸装弹。——译者注

事实上，生成固溶体能大大有助于混合炸药的均匀性，防止混合炸药产生内部裂缝。如低共熔物的凝固点过低（例如低于 60℃），则混合炸药可能从弹体内渗出；而如凝固点过高，则有碍混合炸药的熔化，并从而使装弹过程复杂化。

有关混合炸药热分析的文献，一部分是纯理论的，研究分子化合物和固溶体等的生成[21,22]；另一部分则是寻求具有能直接使用的实际价值的混合炸药。

对实用物质的热分析研究有二个目的：

① 测定硝化产物中各异构体的含量。如对含二硝基甲苯及梯恩梯异构体系统的研究[23]；对含二硝基萘及三硝基萘异构体系统的研究[24]；和对含二硝基苯异构体系统的研究[25,26]。这些研究者所得到的图表对于研究硝化产物的组成是有帮助的。

② 确定一个已知的混合炸药是否适于装弹或制造不冻代那买特。已实际使用的混合炸药的各组分（例如硝化甘油和中定剂）的热分析，也是为了同样的实用的目的，即阐明各组分的相互作用，特别是阐明这些组分是否形成简单的低共熔物、分子化合物或固溶体等。

对于这类热分析研究（包括本书相应部分所提及的），作者推荐如下文献以供参考。这些文献涉及的混合炸药有：

① 含芳香族三硝基化合物的混合炸药：含梯恩梯、苦味酸、三硝基甲酚、三硝基间苯二酚、特屈儿和三硝基间二甲苯等的系统[27,28]；含梯恩梯和苦味酸的系统[29]；含梯恩梯、苦味酸和特屈儿的系统[30]；苦味酸一硝基萘系统[31]；含梯恩梯和苦味酸的系统[32]；含苦味酸和二硝基萘的系统[33]。

② 含硝化甘油的混合炸药[34~37]。

③ 含太安的混合炸药[38,39]。

④ 含黑索金的混合炸药[40]。

某些研究者研究了含黑索金的三元系统，他们发现了下述组成的低共熔物：

① 82%间二硝基苯
9%黑索金
9%三硝基间二甲苯 } 熔点 80.5℃

② 74.5%间二硝基苯
7%黑索金
18.5%1,8-二硝基萘 } 熔点 74.5℃

⑤ 硝酸胍、硝基胍和硝酸铵的混合炸药[18]。

⑥ 无机硝酸盐的三组分混合炸药：曾确定存在下述组成的低共熔物[42]：

66.5%硝酸铵
21.0%硝酸钠
12.5%硝酸钾 } 凝固点 118.5℃

1-1-4 可熔混合炸药的钝感

甚至在十九世纪末，人们就已经知道，某些通常可安全处理的炸药（例如苦味酸），但当装填这类炸药的炮弹冲击重装甲板时则尚嫌过于敏感。为了降低这类炸药的感度，人们

常将其钝感。

在法国，用于装填穿甲弹的苦味酸系用石蜡钝感。例如含88%苦味酸和12%石蜡的混合炸药MP即用于装填穿甲弹。用石蜡钝感后的苦味酸，其感度低于梯恩梯。因为石蜡不溶于熔融的苦味酸中，故用石蜡钝感苦味酸时，系在铝锅中将石蜡加热至100℃使它熔化，然后在木桨搅拌下加入粉末状苦味酸。将这样制得的粒状药再置于桌上用辊子滚光，再过筛数次以令其混合。

石蜡并不是良好的钝感剂。人们发现，蜡状的、由极性较大的分子组成的原油的高沸点馏分，其钝感作用远远超过石蜡，因此使用较少量的该馏分即能使炸药钝感。减少钝感剂用量的优点是肯定的，因为加入过多的钝感剂会降低炸药的爆炸强度。

德国曾广泛使用的褐煤蜡，是一种较石蜡为优的钝感剂。因此，在第一次世界大战前及大战期间，德国用以6%的褐煤蜡钝感的梯恩梯装填海军穿甲弹。

第二次世界大战期间，用10%（有时用5%或15%）褐煤蜡钝感的太安，在德国用于装填小口径（如20毫米）炮弹。

用褐煤蜡钝感梯恩梯或太安时，通常于水中及高于蜡的熔点（70℃）下进行。对梯恩梯，温度应维持在80℃以下；对太安，应将其与蜡一同加热至95℃。钝感时，应激烈搅拌，以使钝感剂分散。钝感后，将药在继续搅拌下冷却至30～35℃，再将被蜡层包覆的药粒和结晶过滤，并在60～65℃下干燥。太安钝感的方法已在第Ⅱ卷第144页详细叙述过。

因为蜡能减弱炸药晶体间的摩擦，故炸药中含有蜡类钝感剂，有利于炸药的压装，因而采用较低的装药压力即能获得较高的装药密度。

在熔融态时能做为炸药溶剂的非爆炸性物质，是另一种类型的钝感剂。例如，有人提议将季戊四醇四醋酸酯做为太安的钝感剂[43]。

另一研究者推荐用硝基萘钝感太安也是根据同样的原理[6]，即将太安溶于硝基萘中。太安与20%硝基萘的混合炸药的冲击感度近于特屈儿；太安与40%硝基萘的混合炸药的冲击感度近于苦味酸。

Kel和Exon● 型的含氟、氯的高聚物，现在在美国用做黑索金的新型钝感剂，例如已制得下述组成的混合炸药：

90/10　黑索金/KelF3700(药粒直径为0.8～1.4毫米)

94/6　黑索金/Exon461（药粒直径约0.3毫米）

用磷酸酯溶解（胶化）的硝化纤维素可用于制造一种粒状的和部分钝感的硝胺炸药，例如下述混合炸药：

94/3/3　奥克托金/硝化纤维素/三-(β-氯乙基)-磷酸酯，以0.1%的二苯胺为安定剂，药粒直径为1～7毫米[44]。

氯酸盐和高氯酸盐混合炸药中的钝感剂起一种特殊的作用，因为它们是用做可燃剂而必不可缺少的。这将在第221～226页较详细的讨论。

§1-2　半熔和不熔混合炸药

在十九世纪初即已确定了苦味酸的分子组成，当时苦味酸是唯一已知的多硝基芳香族

● Kel和Exon是该类高聚物的商品名称。——译者注

化合物。显然，苦味酸中的氧含量不足以使其完全燃烧生成 CO_2 及 H_2O。这点曾被当做是一种错误理论的充分根据，这种错误理论认为：由于苦味酸中的氧含量不足，它不具有爆炸性能；只有将苦味酸与氧化剂（例如氯酸盐、硝酸钠或硝酸钾）混合时，才能获得爆炸性能。

苦味酸与上述氧化剂的混合物没有获得实际应用，因为苦味酸与盐类氧化剂逐渐反应，生成苦味酸盐并放出游离酸。此苦味酸盐对摩擦和冲击很敏感，而游离酸则具有腐蚀性。苦味酸与氯酸盐的混合物对摩擦和冲击特别敏感，因此人们对它们的实用价值表示怀疑。但是，往硝基化合物中加入氧化剂（如硝酸盐）以改善前者的氧平衡的想法，导致人们制得了一些在多方面具有实际应用的混合炸药。

将苦味酸铵与硝酸铵以 72.5:27.5 的比例混合，在 1886 年制得了一种安定的适于贮存的混合炸药，称为格罗莫波依（Gromoboi）或梅齐特（Maizit）[45]。

为了使该混合炸药具有足够的安定性，采用无酸性的苦味酸铵而不用苦味酸。

在某些国家（如美国），应用同样的原则● 制造主要组分为苦味酸铵与硝酸铵的混合炸药。

采用硝酸铵做为猛炸药的一个组分是有意义的和有前途的。用硝酸铵全部或部分代替黑药中的硝酸钾以提高黑药猛度的研究特别值得注意，这种研究导致制得了硝酸铵混合炸药（Ammonpulver）M90 和 M96（15/85毫米）。这些混合炸药在十九世纪末在奥地利曾用于装填炮弹，但因为它们难于爆轰，故使用时间不长。

有些人曾提议将另一类硝铵炸药用于矿山爆破（见第 308 页）[46]。

随着有机化学工业的发展，梯恩梯这一类芳香族硝基化合物开始被用做混合炸药的组分。梯恩梯优于苦味酸，因为前者无酸性，故反应能力低得多。含梯恩梯及与其类似的硝基化合物的混合炸药具有优异的化学安定性。

含氯酸钾和氯酸钠或高氯酸钾和高氯酸铵的猛性混合炸药属于另一类混合炸药，这些盐类与适量的任何可燃物的混合物，都可以做为炸药。

1-2-1 含硝酸盐（主要是硝酸铵）的混合炸药

第一次世界大战期间，广泛使用芳香族硝基化合物与硝酸铵的混合炸药，当时，梯恩梯、三硝基萘、苦味酸、三硝基苯甲醚、三硝基苯乙醚、二硝基苯和黑喜儿等的产量不能满足对猛炸药的大量需要。

当时● 开始由大气中的氮制得的硝酸铵是最容易得到的炸药组分，且因为硝酸铵分解时不产生固体残渣，又具有很大的爆炸气体产物体积，故它的价值愈大。硝酸铵最大的缺点是吸湿性大，但对于紧密包装的弹药来说，这个缺点是无关紧要的。

硝铵炸药的爆炸性能与氧化剂及炸药（可燃物）的含量有关。据研究，硝基化合物与硝酸铵的混合炸药的爆炸性能，几乎与其组成成直线变化[9,47]。图 69 所示的是特屈儿及苦味酸与硝酸铵混合炸药的组成与爆速的关系。对于硝化淀粉与硝酸铵或硝酸钠的混合炸药，也得出了爆速与组成的直线关系（第 214 页图71）[48]。

● 指改善炸药氧平衡的原则。——译者注

● 指第一次世界大战期间，当时由大气中的氮合成氨开始工业化。——译者注

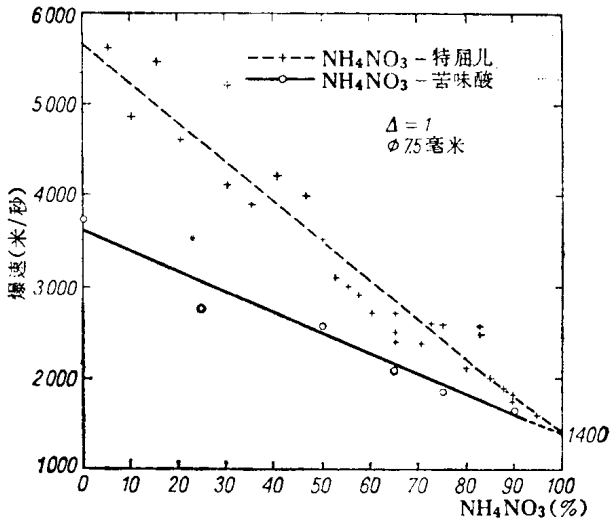


图69 特屈儿及苦味酸与硝酸铵混合炸药的爆速与组成的关系[69]

硝基化合物与硝酸铵混合炸药的冲击感度比纯硝基化合物高，这是由于硝酸铵硬结晶产生的摩擦所致。此点[49]是通过研究梯恩梯与硝酸铵的混合物所确定的(参见 212 页)。

一种使用最广泛的二硝基萘与硝酸铵的零氧平衡的混合炸药的组成如下：

87.5%	硝酸铵
12.5%	二硝基萘

第一次世界大战期间，此混合炸药在法国、意大利和俄国广泛用于装填炮弹。此炸药称为施萘德莱特 (Schneiderite)。

密度为 1.30 的施萘德莱特的爆速为 3815～5840 米/秒 (与各组分的混合方法有关)。施萘德莱特系以粉末状与引爆药梯恩梯压装入弹中 (法国称为 SCPT 炸药) 或将破碎块状药所得的粒状药装入弹中，而药粒间的空隙则用熔融梯恩梯充填。在法国，这类炸药带有符号 STF。

法国和俄国采用的这类混合炸药的组成为：

78%	硝酸铵
22%	二硝基萘

由于这类混合炸药是一类比较弱的炸药，在威力方面，它不如同类型的梯恩梯与硝酸铵的混合炸药，所以在第二次世界大战中已不广泛使用。

梯恩梯与硝酸铵的混合炸药，在第一次及第二次世界大战期间，同时为德国和英国所采用。组成为：

40%	硝酸铵
60%	梯恩梯

的混合炸药曾获得了相当大的重要性。此混合炸药德国称为 Fp60/40 (富尔普尔弗(Füllpulver)60/40)，英国称为阿马托 (Amatol)40/60。此混合炸药系将其加热至超过梯恩梯的熔点，使其成为半液态物质而铸装入弹中。由于梯恩梯的缺乏，德国在第一次世界大战中，起初将此混合炸药中的部分梯恩梯，随后又将全部梯恩梯以二硝基苯代替。这样就制得了下述组成的混合炸药 DiFp60/40：

40% 硝酸铵

60% 二硝基苯或梯恩梯与二硝基苯的混合物

德国还采用过类似的以三硝基苯甲醚代替梯恩梯所制得的混合炸药装填航弹。英国还采用过其他的阿马托炸药，即不同比例的梯恩梯与硝酸铵的混合炸药（见表48）。

表48 阿马托的组成和性能

名称	组成		稠度	性能		
	硝酸铵	梯恩梯		密度	爆速(米/秒)	铅垛扩张值(厘米³)(梯恩梯为290厘米³)
阿马托40/60	40	60	加热时成半液态，不能浇铸	1.54～1.59	6470～7440	320～350
阿马托45/55	45	55	加热时成半液态，不能浇铸			
阿马托50/50	50	50	加热时成半液态，不能浇铸	1.56 1.60	7020 5850❶	340～360
阿马托60/40	60	40	加热时成半液态，不能浇铸	1.50 1.60	6060❷ 5600❶	350～370
阿马托80/20	80	20	松散粉末，加热时具塑性	1.46～1.50 1.60	5080～5920❶ 5200❷	370～400

❶ 根据文献[50]。
❷ 在直径为17毫米的钢管中测定[51]。

80/20的阿马托是一种硝酸铵中的氧近于全被利用的混合炸药，氧平衡为+1.2%，它在冷时是一种流散性物质，通常采用螺旋装药机进行装药。

50/50和60/40的阿马托可做为40/60阿马托的代用品，将其加热至超过梯恩梯的熔点，使其成为半液态物质而装入弹体中。

含40～60%硝基化合物的半熔混合炸药，当硝基化合物熔化后，各组分有分离的倾向。第二次世界大战期间，这类混合炸药用于装填航弹。为了防止各组分的分层（硝酸铵结晶分离），可往此类混合炸药中加入乳化剂。

梯恩梯与硝酸铵混合炸药的冲击感度比梯恩梯高。有人指出[49]，含30～60%硝酸铵的混合炸药的冲击感度与苦味酸相同(表49及图70)。因此，这类混合炸药不用于装填初速很高的大口径炮弹（如穿甲弹）。

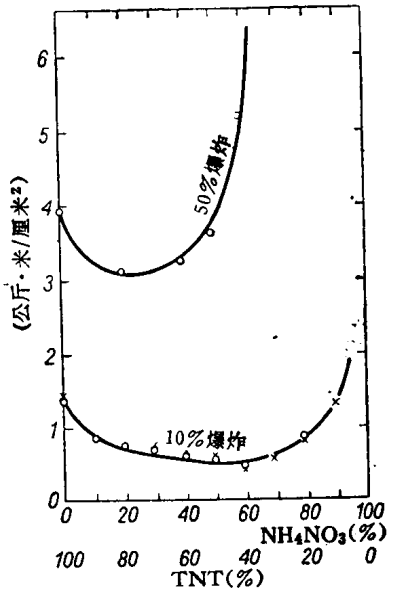


图70 梯恩梯与硝酸铵混合炸药的冲击感度。
图中两曲线分别表示爆炸百分数为10%及50%[49]

表49 梯恩梯与硝酸铵混合炸药的冲击感度
（根据文献[52]的数据）

混合炸药组成		冲击感度(落锤重5公斤，爆炸百分数为10%)(公斤-米/厘米²)
梯恩梯(%)	硝酸铵(%)	
100	0	1.37
90	10	0.85
80	20	0.74
70	30	0.71
60	40	0.64
50	50	0.57
40	60	0.48
30	70	0.53
20	80	0.81
10	90	1.27

浇铸阿马托比浇铸梯恩梯较易爆轰。最初人们以为只是硝酸铵结晶的大小影响爆轰感度，即细硝酸铵结晶有利于发生爆轰。

但是，文献〔52〕明确了阿马托的爆轰感度也与凝固梯恩梯结晶的大小有关，且随梯恩梯结晶颗粒度的减小而成比例增加（即与炸药冷却速度成比例）。

第二次世界大战期间，也采用过以黑索金代替部分硝酸铵的威力较大的阿马托。例如德国的阿蒙纳尔（Ammonal）即是由50/50的阿马托衍生而成的。在阿马托39a及40中，系以二硝基苯代替梯恩梯（表50）。

表50 含黑索金的阿马托的组成

组　　分	阿马托39	阿马托39a	阿马托40
梯恩梯	50	—	—
二硝基苯	—	50	50
黑索金	5～10	15	10
硝酸铵	40—45	35	40

第一次世界大战期间，矿用炸药多纳莱特（Donarit）首次用于装填手榴弹和制造爆破药包，此炸药的组成为：

80%硝酸铵

12%梯恩梯

4%硝化甘油（用胶棉胶化）

4%木粉

此炸药由于含有硝化甘油，故对机械冲击过于敏感（落锤重2公斤，落高为30厘米时爆炸）。因此，有人提出了另一种名叫佩迪特（Perdit）的混合炸药〔3〕，其组成为：

72%硝酸铵

10%高氯酸钾

15%液态二硝基甲苯

3%木粉

此混合炸药的铅铸扩张值为380厘米^3。直至第一次世界大战末期，此混合炸药不仅广泛用于装填手榴弹和制造爆破药包，而且用于装填初速较低的炮弹。

除了含硝酸铵的混合炸药外，含其他硝酸盐的混合炸药也曾经获得暂时的意义。这些混合炸药有：第一次世界大战中俄国用于装填手榴弹的组成为60%梯恩梯、35%硝酸钾和4%硝酸铵的混合炸药，在两次世界大战中英国使用的组成为40%梯恩梯和60%硝酸钡的混合炸药巴拉托儿（Baratol）。

某研究者所推荐的一种名叫马卡莱特（Macarit）的组成为28%梯恩梯和72%硝酸铅的混合炸药在第一次世界大战前也曾获得一定的重要性〔53〕。

一种名叫皮奥比托（Piombitto）的与马卡莱特类似的混合炸药，在第一次世界大战前被意大利用于装填炮弹。

第一次世界大战期间，一种名叫特罗甘（Trojan）的混合炸药，在美国广泛用于装填

手榴弹和迫击炮弹。此混合炸药的爆炸组份是硝化淀粉，其组成是：

23～27%硝化淀粉

31～25%硝酸铵

36～40%硝酸钠

1.5～2.5%木炭

0.5～1.5%润滑油

0.5～1.5%碳酸钙或氧化镁

0.2～0.4%二苯胺

0～1.2%水

因为此混合炸药是不熔的，故系采用木制锤式压药机进行捣装。格内尼特（Grenite）是用于装填手榴弹的另一种粒状硝化淀粉混合炸药，它含有97%的硝化淀粉、1.5%的润滑油和用于使炸药造粒的1.5%的阿拉伯树胶。

某些研究者曾研究了硝化淀粉（含氮量12.7%）与硝酸铵或与硝酸钠的混合炸药的爆炸性能。此混合炸药的爆速值（密度为1.0时）示于图71。这些研究者所得的结果与文献〔9，47〕所得的规则相符，即爆速与混合炸药的组成几乎成直线关系变化。

阿蒙尼特（Ammonite）是另一类不熔混合炸药，其组成示于表51。

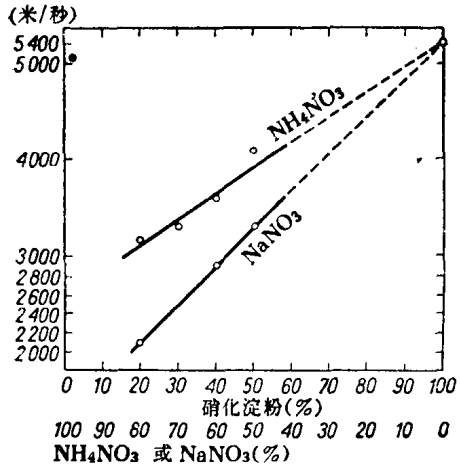


图71　硝化淀粉与硝酸铵或与硝酸钠混合炸药的爆速[48]

表51　阿蒙尼特的组成

组　　分	H—1	H—8
硝酸铵	50	50
硝酸钾	—	25
四水硝酸钙	15	—
黑索金	25	15
太安	10	10

由于硝酸铵的缺乏，德国从1944年起，即采用梯恩梯与40%硝酸钠的混合炸药，后来甚至采用梯恩梯与50～60%氯化钠的混合炸药熔铸装弹。使用氯化钠仅仅是为了保持正常的装药重量。有时，采用硅酸钠或硅酸钾代替氯化钠。这样，梯恩梯的消耗量不致增加，而阿马托的稠度和密度仍保持不变，从而避免了重行设计炮弹和装药方法。这种混合炸药像阿马托一样，当时广泛用于装填炮弹、炸弹和手榴弹。显然，这种混合炸药现在没有什么价值。

日本曾制造过含60%三硝基苯甲醚和40%硝酸铵的混合炸药，并用于装填炸弹。

第二次世界大战期间，48%梯恩梯与52%苦味酸铵的混合炸药〔名叫比克拉托儿（Picratol)〕，在美国用于代替纯苦味酸铵（D炸药），此混合炸药系半熔的，于高于梯恩梯熔点时浇铸于弹体中，凝固后的密度为1.62。美国流行的看法认为，苦味酸铵是一个冲击感度甚低的炸药，适于装填穿甲弹。

第二次世界大战期间，日本曾采用过苦味酸铵与铝粉的多种混合炸药（松散状的粉

末)。这类混合炸药将做为含铝粉的混合炸药在下一节叙述。

不熔硝铵炸药（松散状粉末）系以与制造矿用混合炸药相同的方法进行制造。因为军用炸药对冲击不是很敏感的，而且重要的在于制得高密度炸药，故通常系采用轮碾机进行混合。

半熔硝铵炸药的混合一般系在捏合锅中进行，首先将硝酸铵在捏合锅中加热至85～90℃，随后加入熔融的梯恩梯。混合好后，将捏合锅内容物冷却，以便生成混合结晶物。

1-2-2 含铝和其他金属的混合炸药

往炸药中加入燃烧时能放出大量热的可燃物，虽然使炸药的氧平衡降低，但仍然是有利的，因为这种炸药的爆热和爆炸产物的温度均很高。

曾提议往炸药中加入下述金属：镁、铝、锌和硅，有时也加入硅铁、硅铝和硅化钙。1897年，第一次推荐将铝做为炸药的一个组分[54]。随后，文献[55～58]也提出了此点。后来还有人[59]研究了含铝的军用炸药。

镁和锌易于氧化。含镁和锌的混合炸药在贮存期间，镁和锌易被氧化，故它们在军用炸药中未被采用；而且镁是各种烟火药（例如用于信号弹和照明弹的烟火药）的一个重要组分。在这方面，难于找到另一种物质来代替镁。除了硅化钙外，其他的硅合金都较难燃烧，且效果较小。因此，最广泛采用的是铝和硅化钙。

最初，系往炸药中加入很细的铝粉（铝青铜），后来发现，将炸药中的铝高度分散看来是不必要的，采用铝末、铝屑特别是铝片，也能获得良好的效果。采用铝片是特别有利的，因为这使混合炸药中的铝的总表面积较小，从而使得在炸药贮存期间，铝的氧化速度减慢。

在无过剩氧的炸药中，铝首先与作为爆炸产物生成的CO_2进行下式反应：

$$3CO_2+2Al=3CO+Al_2O_3+180.7\text{千卡} \qquad (1)$$

此反应的热效应很大，故对通常的热平衡有很大的影响。

最初，铝只限于加到正氧平衡的炸药，即含有大量氧载体的炸药中；但在第二次世界大战中，德国也将铝加到硝基化合物，例如梯恩梯与黑喜儿的混合炸药中。

将铝加入这类炸药中似乎是不合理的，因为这使爆炸气体产物大为减小：

$$3CO+2Al\longrightarrow 3C+Al_2O_3 \qquad (2)$$

但在爆轰所产生的极高压力下，部分CO分解为CO_2与C。铝与CO_2按反应（1）反应，与H_2O按反应（3）反应：

$$3H_2O+2Al\longrightarrow 3H_2+Al_2O_3 \qquad (3)$$

此反应放出大量的热。例如，在梯恩梯与黑喜儿的混合炸药中加入15%●的铝，其爆热由约1000千卡/公斤增至约1400千卡/公斤[60]。

有人假定，在军用含铝硝铵炸药，甚至在负氧平衡的含铝硝铵炸药中，其主反应是铝被硝酸铵按下式氧化：

$$2Al+NH_4NO_3\longrightarrow Al_2O_3+2H_2+N_2+2350\text{千卡/公斤}$$

● 指铝在整个混合炸药(包括铝)中的含量为15%。——译者注

此反应的爆炸产物气体体积为502升/公斤，计算出的爆温为5400°C。铝也能与氮❶反应生成氮化铝（Al_2N_2）。此反应也是放热反应（$-\Delta H=80$千卡）。在两次世界大战之间，德国曾进行过这方面的研究[61]。

含氧化剂（如硝酸铵）和铝的混合炸药称为阿蒙纳儿。

硝酸铵、铝和硝基化合物（如梯恩梯）的混合炸药，可能会发生逐渐的分解，例如用此种混合炸药装填的炮弹和炸弹在贮存期间会发生变化，使铝被氧化。显然，含被氧化了的铝的混合炸药较含金属铝的同样的混合炸药的威力低。因此，确定铝被氧化的机理是很重要的。铝的氧化显然是由硝酸铵中的杂质，而不是由硝酸铵本身所引起的。有实验指出[62]，纯硝酸铵、梯恩梯和铝的混合炸药，在60～95°C范围内是安定的，在100°C下加热1000小时后，仅放出几立方厘米气体❷。该实验还指出，硝酸铵中的微量氯化物也应避免，因为后者甚至在室温下也能引起铝的反应。铝还能发生腐蚀性反应，这种反应是由弹体的金属壁引起的，大概是由于电化学反应所致，但尚未被充分阐明。还有的资料指出铝能与铜合金反应。

硝酸铵在贮存时（特别是当有水分时）能放出氨，这是人们所熟知的。业已发现，当硝酸铵中含有铝时，所放出的氨量要多得多[63]。混合炸药中含有梯恩梯时，是特别不希望放出氨的，因为梯恩梯能与氨反应生成易燃的化合物（第Ⅰ卷第234页，也可参见文献[64]）。

根据资料[65]，用做炸药组分的铝粒可用2～8%的石蜡、矿物油或树脂包覆，以防止它事先与炸药中的其他组分发生反应。

最初曾拟将阿蒙纳儿用于矿山中，例如奥地利曾将下述组成的阿蒙纳儿用于无爆炸性瓦斯的矿中：

80～90%硝酸铵
4～6%木炭
4～18%铝

但过不久，阿蒙纳儿即禁止在煤矿中使用，而只限用于在地面开采的矿山（例如采石场）中。第一次世界大战期间，阿蒙纳儿广泛用于这方面。

俄国和英国曾使用过一定量的阿蒙纳儿，其组成是：

65%硝酸铵
15%梯恩梯
17%铝
3%木炭

在阿蒙纳儿中加入木炭，证明是没有必要的。第一次世界大战中，俄国的地雷即采用不含木炭的阿蒙纳儿装填，其组成是：

76.5%和68%硝酸铵
16.0%和15%梯恩梯
7.5%和17%铝

---

❶ 氮是爆炸产物。——译者注

❷ 原文未指明被加热的混合炸药量，故此语不严格。——译者注

在俄国，引爆炮弹中的施萘德莱特装药的雷管也曾用含铝的混合炸药装填，其组成是：

65%硝酸铵

15%梯恩梯

20%铝

根据资料[66]，甚至在1914年前，某工厂制造的T-阿蒙纳儿，在奥地利即已用于装填炮弹。此混合炸药的组成如下：

45%硝酸铵

30%梯恩梯

23%铝

2%"红"木炭（见第273页）

此混合炸药的爆炸性能数据如下[3]：

爆热	1465千卡/公斤
气体体积(V_0)	605升/公斤
爆温	4050℃
比压(f)	9900米
爆速(密度为1.62,在铁管中测定)	5650米/秒
铅铸扩张值	470厘米^3

在德国，"德国阿蒙纳儿"用于装填大口径炮弹。各种组成的阿蒙纳儿，在意大利和法国用于装填炸弹和地雷，意大利的使用量颇为可观，而法国使用量则较小。这些混合炸药的组成列于表52。

表52　阿蒙纳儿的组成

组分	意大利阿蒙纳儿		比利时的萨布利特(Sabulite)	法国	英国	德国
	尼特拉米特(Niframit)	埃克奥(Echo)				
硝酸铵	72	62	78	65	64	54
梯恩梯	—	—	8	15	15	30
硝化纤维素	—	5.5	—	—	—	—
石蜡	6	—	—	—	—	—
动物脂	—	7.5	—	—	—	—
木炭	—	—	—	10	3	—
铝	22	25	—	—	18	16
硅化钙	—	—	14	10	—	—

不含或含很少量梯恩梯的阿蒙纳儿难于爆轰，因此不能压装而只能采用捣装法，以使其装药密度较低。因此，这类阿蒙纳儿只限用于初速低的炮弹。初速高的炮弹系采用梯恩梯含量较高的阿蒙纳儿（T-阿蒙纳儿或德国阿蒙纳儿）压装。阿蒙纳儿也用于装填需要高猛度的鱼雷。

第二次世界大战中，用于装填炮弹的其他几种含硝酸铵的德国阿蒙纳儿的组成列于表53。

美国阿蒙纳儿的组成收集于表54。

表53　德国阿蒙纳儿的组成

组　　分	Fp❶19	Fp13-113	Fp110
硝酸铵	35	70	90
梯恩梯	55	20	—
萘	—	—	5
木粉	—	—	2.5
铝	10	10	7.5

❶ Fp是Füllpulver的代号。

表54　美国阿蒙纳儿的组成

组　　分	1	2	3
硝酸铵	22.0	72.0	65.0
梯恩梯	67.0	12.0	added15.0
铝(细粉末)	11.0	16.0	16.0
铝(粗粒)	—	—	16.0
木炭			3.0

另一类混合炸药——米谢普尔弗（Mischpulver)——，德国在第一次世界大战中用于装填手榴弹。米谢普尔弗是黑药与高氯酸钾和铝粉的混合物，其组成是：

83%黑药

12%高氯酸钾

5%铝

加入高氯酸盐和铝，使此混合炸药具有猛性炸药的爆炸性能。

英国也曾采用过含高氯酸盐的阿蒙纳儿装填地雷，其组成是：

78%高氯酸铵

16%石蜡

6%铝

第一次世界大战后，阿蒙纳儿只限用于采石场，在煤矿中禁止使用，这是因为阿蒙纳儿的火焰温度甚高（由于含金属铝)，在煤矿中使用特别危险。

在西班牙内战期间，曾使用过组成为：92.4%硝酸铵、6.6%木炭和1.0%铝的阿蒙纳儿Ⅰ。

第二次世界大战期间，在军用炸药中仍然广泛采用铝。例如水雷和德国鱼雷曾采用添加有10～25%金属铝的黑喜儿和梯恩梯的可熔混合炸药〔特里安（Trial)〕装填。用二硝基

表55　KMA和S-6混合炸药的组成

组　　分	KMA	S-6	改性S-6
梯恩梯	40	40	30
二硝基萘	20	—	—
黑喜儿	30	30	30—35
二硝基二苯胺	—	20	15—20
铝	10	10	15—25

萘代替特里安中的部分梯恩梯，则成为KMA混合炸药，而用二硝基二苯胺代替特里安中的黑喜儿，则成为S-6可熔混合炸药●。

德国[67]曾提出一些S-型混合炸药的代用可熔混合炸药。第二次世界大战期间，由于硝基化合物的缺乏，曾使用过这些代用混合炸药，其组成列于表56。

表56 S-型混合炸药的代用炸药的组成

组分	S-16	S-19（改性的）	S-22（含黑索金）	S-22	S-26（含黑喜儿）
硝酸铵	32	55	44	44	55
硝酸钠	6—8	9	9	9	9
硝酸钾	0—2	4.2	3	3	4.2
二硝酸乙二胺(PH-盐)	10	—	14	14	—
尿素	—	1.8	—	—	1.8
黑喜儿	—	—	—	15	15
黑索金	10	15	15	—	—
铝	40	15	15	15	15

德国曾采用梯恩梯、黑索金和铝的混合炸药特里阿列（Trialen）装填V2导弹。

另一种德国混合炸药海萨儿（Hexal）的组成为：

71%	黑索金
4%	褐煤蜡
25%	铝

将制得的片状的此混合炸药装入弹体中，而药片间的空隙则以可熔混合炸药（例如KMA炸药）充填。

第二次世界大战期间，英国研制了一种浇铸炸药托尔佩克斯（Torpex），它由41%的黑索金、41%的梯恩梯和18%的铝组成，用于装填鱼雷和炸弹。

由于托尔佩克斯的感度大，故曾研制过几种改性的托尔佩克斯，例如浇铸炸药DBX●和HBX●[68]，其组成及密度列于表57。

表 57

组分	DBX	HBX
黑索金	21	39.6
梯恩梯	40	37.8
硝酸铵	21	—
铝	18	17.1
钝感剂	—	5.0
氯化钙	—	0.5
密度	1.68	—

美国曾采用过一种含80%梯恩梯和20%铝的浇铸混合炸药特里托纳儿（Tritonal），其密度为1.73[68]。

● 按S-6混合炸药的组成，它是用二硝基二苯胺取代特里安中的部分梯恩梯而成的。——译者注

● DBX是Depth Bomb Explosive的略称。——译者注

● HBX是High Blast Explosive的略称。——译者注

日本曾采用过一种含60%三硝基苯甲醚和40%铝的浇铸混合炸药装填高威力的纵火弹。此混合炸药凝固后，密度为1.90。

E-4 不熔硝铵炸药的组成是：

44%	硝酸铵
10%	硝酸钠
2%	尿素
14%	黑喜儿
30%	铝

第二次世界大战期间，日本也采用过含铝和硅铁的混合炸药，某些这类混合炸药的组成、密度和爆速列于表58。

表58 含铝和硅铁的混合炸药

组分	88型 Ko	4型,Mk5,K5	1型,Mk1,P1	1型,Mk6,P6
硝酸铵	—	75	—	—
高氯酸铵	75	55	—	—
苦味酸铵	—	—	81	86
铝	—	—	16	—
硅铁	16	10	—	11
木粉	6	5	2	2
润滑油	3	1	1	1
密度	1.05	1.05	1.16	1.13
爆速(米/秒)	3800	—	4280	4620

晚近，美国某化学公司研制了一种含20%铝的新型高威力塑性炸药MS-80。关于此混合炸药的详细情况尚不知道[69]。

除了铝、硅化钙和硅铁外，也有人推荐在炸药中加入硅。加入这些物质对炸药威力的影响情况，列于表59中[70]，该表所列的炸药威力值系以铅铸扩张值（以苦味酸为100)表示。

表59 各种添加剂（硅、硅铁和硅化钙）对混合炸药威力的影响

组分	单一炸药	加入下述成分的混合炸药		
		10% 硅	10% 硅铁	10% 硅化钙
太安	146	152	148	146
黑索金	135	143	141	110
苦味酸	100	108	102	106
梯恩梯	94	93	94.5	96

有人认为，加入硅所增加的铅铸扩张值只为加入铝所增加的1/2或2/3。

看来锌太活泼，所以未获得任何实际应用。

S-型混合炸药的制备。下述的制造S-16型混合炸药的方法可做为一个实例。将装有搅拌器的容量为500公斤的不锈钢锅，先用蒸汽加热至118℃，然后按下次序加入下述量的

各组分，以制得 250 公斤混合物：

二硝酸乙二胺	50公斤
硝酸钠	30公斤
硝酸钾	10公斤
硝酸铵	160公斤

各组份应分批缓慢加入，以便在下批组份加入前，上批组份已被加热。加料时，不能让温度降至90℃以下，否则熔化时间将会延长。

全部组分均加入锅内后，将温度升至113～115℃，在此温度下，混合物于 20 分钟内形成清亮的熔化物，如混合物仍然混浊，必须继续加热和搅拌。

当混合物全部熔化后，停止搅拌，令其静置 5 分钟，随后由锅底的阀门将锅内容物卸至位于下部的另一锅中，并往此锅加入 200 公斤铝粉和 50 公斤黑索金，此时温度下降，但一定不能让其降至100℃以下。随后再将锅内容物加热至113℃，并搅拌 10 分钟。

混合好后，此混合炸药可直接浇铸于弹体内，或者倾注入浅盘中，并在盘中凝固成两厘米厚的药层，再将此药层破碎成小片后装入弹中，而弹内药片间的空隙则用新制备的同类混合炸药或梯恩梯或梯恩梯与黑索金的混合物充填●。

因为此混合炸药的吸湿性大，故应加以保护，以免吸收大气中的水分。此混合炸药在熔化时，一定要避免与黄铜或其他铜合金接触，因为它们能与金属铝发生反应。熔化锅应每 24 小时用水洗涤一次，以除去锅中所有的混合炸药残渣。

1-2-3 含氯酸盐和高氯酸盐的混合炸药

1. 含氯酸钾和氯酸钠的混合炸药

早在 1818 年，有人即提出过用氯酸钾代替黑药中的硝酸钾（氯酸钾系 1786 年首先制得的）[71]。例如，曾经制造过一种“白火药”，它是氯酸钾与糖的混合物。但这种混合物经证实对摩擦和冲击特别敏感，因此它的制造和使用都是极其危险的。进一步的实验指出，单纯的氯酸钾没有爆炸性，但它与可燃剂（如糖、淀粉或铝）混合后，则成为一种对机械作用，特别是对摩擦很敏感的炸药。1899年，在英国的一家氯酸钾工厂，发生过一次不幸的爆炸事故。存有 150 吨木桶装的氯酸钾的仓库，由于火灾而为烈焰所包围。最初，仓库中的氯酸钾仅发生燃烧，但随后又发生了爆炸。发生爆炸的原因，大概是因为部分氯酸钾被熔化，而熔融的氯酸钾与木桶形成了一种在高温作用下能发生爆炸的混合物。

考虑到某些含氯酸钾和氯酸钠的混合炸药的摩擦感度过高，它们在若干国家是被禁止制造和使用的。例如，英国于 1894 年，法令禁止生产氯酸钾和硫的混合炸药。氯酸钾和磷的混合炸药也应避免制造，因为它们的制造和处理也是很危险的。现在，安全火柴头系用氯酸钾、硫、二氧化锰和重铬酸钾以胶粘结，即是由于这个原因。

有人推荐往氯酸钾中加入溶有硝基化合物的植物油、脂肪或矿物油[72]，事实证明这是氯酸盐炸药的一个重大发展。在氯酸钾中加入蓖麻油特别有效。炸药中含有油和脂肪，能降低其冲击感度和摩擦感度，且使炸药略具塑性。

往氯酸钾中加入各种有机物质对所制得的混合炸药的爆轰感度和爆炸强度的影响，曾

● 均系用熔融状态的炸药。——译者注

被德国系统地研究过[73]。对于氯酸钾与煤油、凡士林或硝基苯的混合炸药，其研究结果示于图72、73和74。

如人们所预期的一样，氯酸钾与硝基苯的混合炸药威力最大，且最易于爆轰。氯酸钾与煤油或凡士林的混合炸药，威力相同。含少量（2～4%）煤油的混合炸药比含同样量的凡士林的混合炸药较易爆轰，但煤油或凡士林的含量较大（8～10%）时，二种混合炸药的爆轰感度近乎相等。

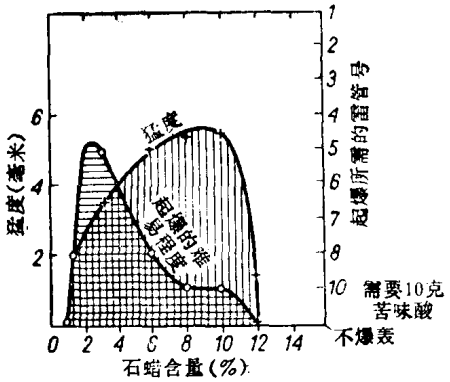


图72 氯酸钾与煤油的混合炸药的爆炸性质[73]

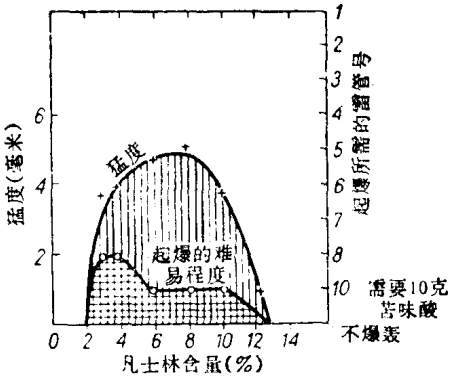


图73 氯酸钾与凡士林的混合炸药的爆炸性质[73]

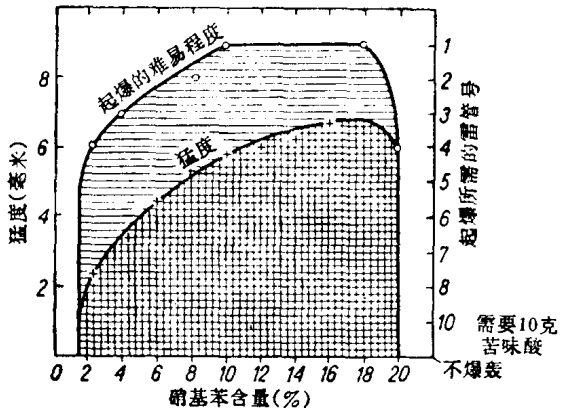


图74 氯酸钾与硝基苯的混合炸药的爆炸性质[74]

氯酸钾与石蜡油的混合炸药的同类曲线和氯酸钾与煤油的混合炸药的相近，而氯酸钾与石蜡（熔点52℃）的混合炸药的同类曲线则与氯酸钾与凡士林的混合炸药的相似。

文献〔74〕研究了钝感剂的结构对氯酸钾混合炸药的冲击感度的影响。曾研究过92%氯酸钾与8%液体钝感剂的混合炸药和85%氯酸钾与15%固体钝感剂的混合炸药。就液体钝感剂来说，氯酸钾混合炸药的冲击感度与液体钝感剂的粘度无关。这类钝感剂的钝感效果，随其分子中碳链的缩短而成比例增加，这可由表60所列的数据看出。此外，固体钝感剂的塑性增加，混合炸药的冲击感度降低，这可由凡士林和石蜡的钝感效果看出。

表60 各种钝感剂的钝感效果

钝感剂	冲击感度（厘米）
丁酸	50
戊酸	45
硬脂酸	20
油酸	12
凡士林	55
石蜡	26

也可用氯酸钠代替氯酸钾，前者较后者价廉且能较大量供应，但由于氯酸钠的吸湿性较氯酸钾略大，故做为一个炸药组份，它比氯酸钾的使用量小得多。

氯酸钾混合炸药的一个缺点，是在贮存期间结块并固结，其中的某些组份（例如凡士林和石蜡）具有加剧这种结块和固结的倾向。为了消除这种倾向，可往氯酸盐混合炸药中加入使各组份松散和降低炸药密度的组份，例如木粉和软木粉。苏联在这方面进行过广泛的研究[75]。

防止氯酸盐结块的最有效的方法，是将其制成粒状。为此，可往混合炸药中加入各种树脂（如松香）或蜡（如巴西棕榈蜡），随后将含水分的混合炸药滚光，再过筛后干燥。将形成的药粒过筛是为了除去药尘。

在法国，氯酸盐炸药系在雪迭（Chedde）这一地方制造，因此称其为雪迭特（Cheddite）。最初，法国推荐将此类混合炸药用于矿山中，但后来逐渐在矿山中不采用了，因为在含甲烷和煤尘的矿井中使用这类炸药是不安全的。

通常生产的军用雪迭特的组成列于表61。

表61　雪迭特的组成

组份	名称				
	O炸药 No.1 41-型	O炸药 No.1 60-型 bis	O炸药 No.2 (改性)	O-型 No.6B	S炸药
氯酸钾	80	80	79	90	—
氯酸钠	—	—	—	—	90
二硝基甲苯	—	2	15	—	—
硝基萘	12	13	1	—	—
蓖麻油	8	5	5	—	—
凡士林	—	—	—	3	3
石蜡	—	—	—	7	7

第一次世界大战期间，法国采用表61中的前三种雪迭特装填手榴弹和初速低的炮弹以及用于制造爆破药包。当硝基化合物缺乏时，法国采用O-型No.6B雪迭特代替表61中的前二种，同时还以氯酸钠代替氯酸钾来制造雪迭特（S炸药）。

O-型No.2雪迭特的爆炸性能数据如下[8]：

假密度	1.15
爆热	1185千卡/公斤
气体体积（V_0）	337升/公斤
爆温	约4500℃
比压（f）	6090米
爆速	3000米/秒（密度为1.3）
	4000米/秒（密度为1.5）
铅铸扩张值	255厘米^3
冲击感度（2公斤）	30厘米

O-型No.6B雪迭特的爆速看来与O-型No.2雪迭特的差别甚小，虽然前者不含梯恩梯，

但其密度为1.4时，爆速也可达3500米/秒。

氯酸盐炸药易于压至密度达1.9，但在这样高的密度下，它较难爆轰（见第225页图75）。

氯酸盐炸药的主要爆炸产物是氯化钾，爆炸气态产物量甚小，所以它的比压 f 相当低（高的爆温不能补偿爆炸气态产物体积过小产生的影响），铅铸扩张值也小。不含硝基化合物的雪迭特（O-型No.6和S-型），铅铸扩张值更小，仅180～200厘米^3。某些氯酸盐炸药敞开爆轰时，不能使爆轰由一个装药传递至另一个装药(即不能产生殉爆)，这一点是与代那买特和硝铵炸药不同的。但氯酸盐炸药在有限的空间内爆轰时，情况则不相同，这时殉爆距离大于硝铵炸药。据文献〔76〕报导，迈德昂喀特（Miedziankit）装药（药量100克，直径30毫米），在试验巷道的臼炮钻孔内，殉爆距离大于40厘米。

氯酸盐炸药的主要缺点，例如摩擦和冲击感度高，贮存期间结块等，曾被某研究者所克服，该研究者采用的方法是在炸药使用前立即将各组份混合。为了易于混合，采用液体可燃剂，这导致研制成功了含氯酸钾和硝基苯的混合炸药（"Rack-à-rock"），在进入十九世纪时，在很多技术成就方面（特别是在俄国和美国），这种炸药曾发挥了重要的作用。

文献〔78〕曾在这方面获得了一个重大的进展，研究出了下述组成的迈德昂喀特炸药的配比和制法：

90%氯酸钾

10%煤油

只含氯酸钾的药包能安全地运输到指定地点，这种药包在临使用前再在煤油中浸渍一定时间。迈德昂喀特炸药也可在炸药厂用煤油浸渍氯酸钾药包制得。采用的煤油的闪点应高于30℃，以便此混合炸药能安全地进行铁路运输。根据文献〔76〕的数据，密度为1.7时，迈德昂喀特在铁管内的爆速为3000米/秒。

第一次世界大战期间和大战前后，迈德昂喀特是德国、俄国和波兰最广泛采用的非军用炸药之一，当时需要节省硝酸盐（包括硝酸铵）来制造军用炸药。

一定不能将铵盐加入氯酸盐混合炸药中，这是氯酸盐炸药的一个特点（第Ⅱ卷）。显然，也不能将氯酸盐加入硝铵炸药中，后者不能含有任何氯酸盐，因为在炸药贮存期间，硝酸铵与氯酸盐将发生反应而生成氯酸铵（第Ⅱ卷第349页），氯酸铵是不稳定的，它自发性分解。1880～1895年间，发表了一些有关以氯酸铵或硝酸铵与氯酸钾（或氯酸钠）混合物为基的混合炸药的专利。由于这些炸药自发分解所引起的许多事故证明，采用同时含有氯酸盐和铵盐的混合炸药是不可能的〔79〕。

1-2-4 含高氯酸钾和高氯酸铵的混合炸药

与氯酸钾一样，单纯的高氯酸钾不是炸药。高氯酸钾的分解实际上是吸热的：

$$KClO_4 = KCl + 2O_2 - 7.8千卡$$

高氯酸钾与非爆炸性的可燃剂混合后，成为较难爆轰的混合炸药，例如，85/15的高氯酸钾与石蜡的混合物，其铅铸扩张值仅60厘米^3，而同样比例的氯酸钾与石蜡的混合物的铅铸扩张值约200厘米^3。但高氯酸钾的氧含量较高和分解时产生的氯化钾量较小，故用它有可能制成比氯酸盐混合炸药的威力高10～15%的混合炸药。高氯酸盐混合炸药与氯

酸盐混合炸药比较，前者的摩擦感度和冲击感度均较低，而爆发点则较高。

尽管高氯酸钾有上述优点，但以它为主要成分的混合炸药并不常用，原因是高氯酸钾价格过高。高氯酸盐混合炸药的其他缺点是：对机械冲击很敏感，相当难于爆轰，十分易于爆燃。因此，高氯酸钾只是常做为一个添加剂用于硝铵炸药中（第 213 页）。

高氯酸盐炸药中的另一个组份——高氯酸铵，与氯酸铵不同，前者是稳定的。高氯酸铵也与高氯酸钾不同，单纯的高氯酸铵就是一种炸药（与硝酸铵相似）。由于高氯酸铵比重大，所以高氯酸铵混合炸药的威力比类似的硝铵炸药要高。高氯酸铵混合炸药的摩擦感度、冲击感度和热感度均比氯酸盐混合炸药高。高氯酸铵混合炸药分解时，生成一定量的氯化氢，这在矿山爆破中是特别不希望的。

与氯酸盐炸药一样，高氯酸盐炸药也能压至高密度，但密度高时难于爆轰。这点可由图 75 的曲线看出[80]，该曲线表明了氯酸盐炸药的密度与爆速及起爆所需雷汞量的关系。

早在 1865 年，就有人推荐用高氯酸钾代替氯酸钾[81]。1888年，诺贝尔[82]提出将高氯酸铵做为炸药的一个组份。以高氯酸铵做为主要成分的炸药则是由文献〔83〕在 1895 年和文献〔84〕在1897年提出的。含高氯酸铵的炸药在日本用于矿山工业中(第 364 页)。由某研究者研制成功的杨克特（Yonckite）炸药（第 343 页）在比利时采矿工业中曾被广泛采用[85]。法国曾制造过以高氯酸铵代替氯酸钾的雪迭特。

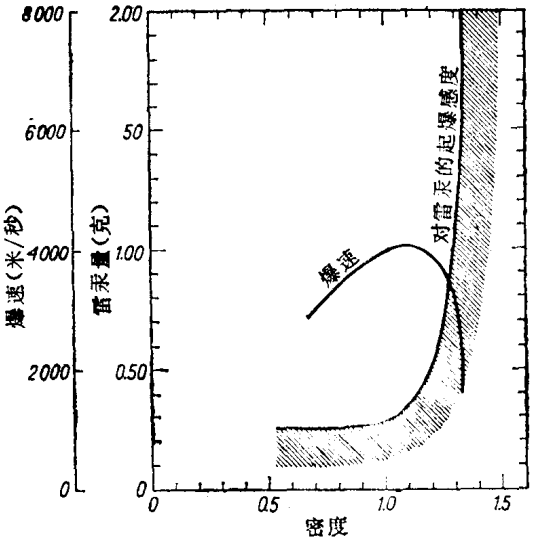


图75 氯酸盐混合炸药的密度与爆速及与用雷汞起爆的爆轰感度间的关系[80]

第一次世界大战期间，法国和意大利曾以高氯酸盐雪迭特装填初速低的炮弹（迫击炮弹、航弹等）。起初，系采用仿制氯酸盐雪迭特的含二硝基甲苯的高氯酸盐炸药（B-型和C-型），后来，主要由于硝基化合物缺乏，乃采用石蜡做为可燃组份，这样就产生了混合炸药86/14、90/10及 E（表62）。

表62 高氯酸盐雪迭特的组成

组份	B-型	C-型	P-型	ch或86/14	90/10	E
高氯酸铵	82	50	61.5	86	90	92
硝酸钠	—	30	30	—	—	—
二硝基甲苯	13	15	—	—	—	—
蓖麻油	5	5	—	—	—	—
石蜡	—	—	8.5	14	10	8

用于矿山的高氯酸盐炸药和制造氯酸盐（及高氯酸盐）炸药的工业方法，将在后面讨论(第 399 页)。含塑料或弹性体（例如聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯树脂和聚硫橡胶）的高氯酸钾或高氯酸铵混合炸药，晚近被广泛用做喷气发动机的推进剂。

关于这方面，人们进行过很多研究这类混合炸药的物理-化学性能和爆炸性能的工作。

例如，文献〔86〕研究了高氯酸钾与碳的混合物在300～360℃间的放热分解，文献〔87〕研究了高氯酸钾与各种可燃剂的混合物的热分解。

§1-3 塑性炸药

塑性炸药（例如代那买特）是一种液体组份（例如硝化甘油）含量较高的炸药，通常含有被溶解的高粘度的聚合物。含75%硝化甘油与25%硅藻土的硅藻土代那买特（已不再使用）是第一个具有塑性的炸药。它之所以具有塑性，是因为其中液体组份含量较高之故。

爆胶是含92～94%硝化甘油和6～8%高粘度胶棉的塑性炸药。但在常温下，爆胶是一种具有明显弹性的物质，仅当加热至40℃或更高温度（随爆胶中所含胶棉的品号和用量而异）时才失去弹性而具有塑性。晚近，苏联研制成功了一类新的代那买特，它的塑性是由于硝化甘油中溶有聚甲基丙烯酸甲酯而具有的。每20～40份硝化甘油溶解1份聚甲基丙烯酸甲酯。

现在，爆胶和代那买特仅限于民用。最初，在未发现用硝化甘油炸药装填的炮弹在炮膛内会发生膛炸前，有人曾提议将爆胶和代那买特用做军用炸药，特别是用于装填初速低的炮弹。

第一次世界大战期间，俄国的空军曾使用过用类似于爆胶的炸药装填的炸弹。

代那买特曾经用做军用炸药制造爆破药包。代那买特的缺点是化学安定性不高。因此，后来代那买特就被在贮存期间不发生变化的炸药（芳香族硝基化合物，如梯恩梯、苦味酸及晚近采用的梯恩梯与黑索金或梯恩梯与太安的混合炸药）所取代了。

炸药的塑性具有实用价值（如在爆破时）。例如，摧毁钢铁障碍，爆破墙壁或岩石时，最容易的方法是采用造型与被毁坏物体形状相适应的塑性炸药。因为处理爆胶并不是绝对安全的，且它具有弹性，难于制成所需要的形状，所以人们乃注意研制以其他组份为基的塑性炸药。例如，曾提出过一些以胶棉的液态芳香族化合物溶液为增塑剂的混合炸药，如文献〔88〕推荐的下述组成的塑性炸药普拉斯特罗泰儿（Plastrotyl）：

86%梯恩梯

10%液态二硝基甲苯（熔点20～25℃）

0.3%胶棉

3.7%松节油

和文献〔89〕提出的下述组成的瑞典高氯酸盐塑性炸药特里特（Territ）：

43%高氯酸铵

28%硝酸钠

27.8%梯恩梯和二硝基甲苯

1.2%胶棉

根据文献〔3〕的数据，特里特的爆炸性能是：

密度1.67（最大密度达2.15）

爆速4700米/秒

铅铸扩张值340厘米^3

冲击感度（2公斤）20厘米

普拉斯特罗泰儿和特里特相当难于爆轰，这主要是因为它们的密度甚高的缘故。为了使之易于爆轰，可往其中加入硝化甘油，但这会增加它们的冲击感度。

1929年，有人曾提议采用名叫膨特里尼特（Penthrinite）的太安和硝化甘油的混合炸药[90]。采用适量的硝化甘油和颗粒度适当的太安，并将二者充分混合，可使此类混合炸药具有塑性。并推荐此类混合炸药的组成可在如下范围内：

10～70%太安

90～30%硝化甘油

如混合炸药中的硝化甘油含量较高，加入胶棉可使其恢复塑性。

后来，曾提议采用下述组成的混合炸药代替代那买特[90]：

50%太安

46%硝化甘油

4%胶棉

上述提议遭到文献[91]的激烈反对，后者认为用上述混合炸药代替代那买特是不合适的，因为：

① 此类混合炸药比硝化甘油价昂；

② 此类混合炸药不能代替代那买特用做矿山炸药。

德国研究过太安与硝化甘油混合炸药的性质[78]，发现当硝化甘油含量大于20%时，硝化甘油易于从混合炸药中渗出（特别是在高温，例如50℃时），但证实了膨特里尼特比太安本身较易压至高密度这一实验结果。对用手工装填的装药，太安的密度为0.9，而80%太安与20%硝化甘油的混合炸药的密度为1.3。在较高压力下，此混合炸药的装药密度如下：

压力（公斤/厘米^2）	密度
250	1.60
1000	1.62
2000	1.66
3000	1.67

此混合炸药的装药密度为1.67时，爆速为7600米/秒，而同密度的太安的爆速为8400米/秒。

第二次世界大战期间，以黑索金为主要组份的塑性炸药曾被广泛采用。由于黑索金甚至在强烈钝感（对冲击的钝感）后也易于爆轰，且爆速很高，所以采用黑索金是比较好的。

最初，曾采用88%黑索金与12%润滑油的塑性炸药，但此炸药的塑性不够，且在高温下渗油后，其塑性易于消失。因此，此塑性炸药后来就被称为C-3炸药的含77%黑索金与23%胶凝物的塑性炸药所代替，C-3炸药中的胶凝物系由液态硝基化合物（如液态二硝基甲苯）和硝化纤维素或由邻苯二甲酸二丁酯和硝化纤维素制成。

后来，C-3炸药被改进成C-4炸药，后者的组成为：

91.0%黑索金

2.1%聚异丁烯

1.6%马达油

5.3%二-(2-乙基代已基）-癸二酸酯

C-4 炸药与C-3 炸药比较，前者的挥发性较低，在低温下硬化的倾向小。C-4 炸药的密度为1.59，即使在－55℃（－70°F）时也不硬化，在＋77℃(170°F）时也不渗油。有人曾研制了一些用于金属爆炸加工的塑性薄板状炸药EL-506。

这类炸药的代表之一是 EL-506A，它含有加增塑剂的太安，制成有挠性的面积为10×20吋的各种厚度的薄板[68]。

德国塑性炸药黑索普拉斯特（Hexoplast）75的组成为：

75%	黑索金
3.6～3.8%	梯恩梯
20%	二硝基甲苯（液态）
1.2～1.4%	硝化纤维素

黑索普拉斯特 75 中所含的梯恩梯和二硝基甲苯的混合物的凝固点为－20℃。黑索普拉斯特 75 的各组份系在 90℃ 下于沃纳-弗赖特勒（Werner-Pfleiderer）捏合锅内混合。混合时，首先加入黑索金和硝化纤维素，待此二者充分混合后再加入硝基化合物，这样可防止溶膨后的硝化纤维素结块。

§1-4 混合炸药中各组份的不相容性

人们熟知，混合炸药中不能同时加入某些组份，因为这些组份会相互反应，使混合炸药产生人们所不希望的变化。

虽然人们对混合炸药各组份的不相容性进行过大量的工作，但在文献〔6〕于 1938 年开始一系列的研究以前，对这个专门的问题没有进行过系统的研究。文献〔6〕的研究工作包括：

① 对混合炸药进行热分析[38,40]。

② 测定混合炸药的化学安定性和爆发点，例如硝化甘油—硝基化合物、太安—硝基化合物、硝化纤维素—硝基化合物这几类混合炸药的安定性（分别参见第Ⅱ卷第 44 页及第 138 页和第Ⅲ卷第 431 页）[7]。

文献〔92〕还研究了各种非爆炸性物质（如硫）对混合炸药性能的影响，并发现，硫能大大降低梯恩梯和其他多硝基芳香族化合物的爆发点（第Ⅰ卷第 234 页），其情况示于图76中[92]。

③ 测定混合炸药的冲击感度和摩擦感度，并发现，相当少量(例如百分之几)的外来晶体，也能增加硝基化合物的感度[5,92]（见第 203 页、第 204 页和第 212 页的图66、68和 70）。反之，人们熟知，

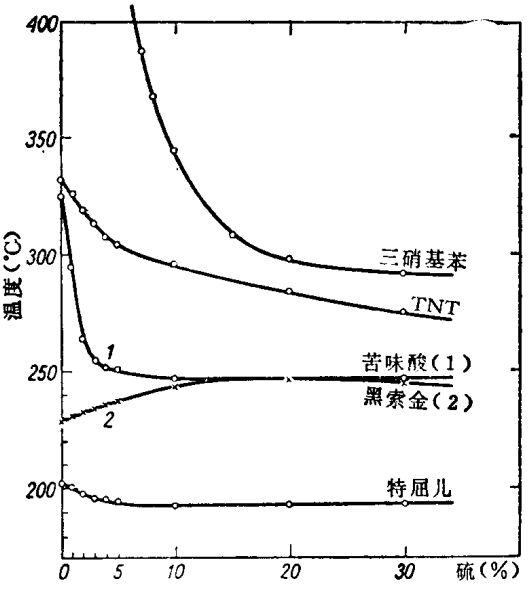


图76 硫对硝基化合物和黑索金爆发点的影响[92]

加入蜡一类的软结晶物质，可使炸药钝感。

④ 测定混合炸药的爆炸性能[6]，这点在第 203～204 页已予以讨论。

关于混合炸药中各组份的不相容性问题，在本书其他一些地方也讨论过（例如在第Ⅱ卷第 349 页和第Ⅲ卷第 224 页谈到的氯酸盐炸药和铵盐的不相容性）。在炸药中可能存在的各种物质（例如三氧化二铁）对梯恩梯的作用在第Ⅰ卷 234 页已作过叙述。

第Ⅰ卷第 252 页曾提及过某些无机物对不对称三硝基甲苯的作用。

另一个重要的具有实际意义的问题是四硝基甲烷对梯恩梯的作用（第Ⅰ卷第 258 页）。

混合炸药中各组份不相容的重要问题之一是硝酸铵是否能与硝基化合物(如梯恩梯)反应，有人曾讨论过这个问题[84]，他们断定，纯梯恩梯与纯硝酸铵之间不发生反应，硝酸铵在室温下贮存时放出的氨不足以与梯恩梯发生任何反应。

但是，由某些杂质引起的任何碱性反应所生成的氨，则足以与梯恩梯生成易着火的黑色物质。

晚近，某研究者指出[93]，应当区别二类不同的不相容性，否则将在这个问题上产生混乱。第一类不相容性是由混合炸药中各组份的次级化学反应或残留的溶剂、气体和增塑性的流动所引起的，它使混合炸药的机械、物理和电性能发生人们所不希望的变化。

第二类不相容性使混合炸药的感度增加或热安定性下降，这类不相容性可由上述任何一种原因● 所引起。该研究者发现，锌易与硝酸铵反应。他还发现，往黑索金中加入20%的尿素，会降低黑索金的热安定性。

参 考 文 献

1. Chemische Fabrik Griesheim, Ger. Pat. 69897 (1892).
2. H. MAXIM, U.S. Pat. 792716 (1905).
3. H. KAST, *Spreng- u. Zündstoffe*, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1921.
4. YA. I. LEITMAN, according to A. G. GORST, *Porokha i vzryvchatyye veshchestva*, Oborongiz, Moskva, 1949.
5. T. URBAŃSKI, *Przemysł chem.* **20**, 117, 179 (1936); *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* 33, 41, 62 (1938).
6. T. URBAŃSKI, *Przemysł chem.* **22**, 521 (1938); *Mém. artill. franc.* **20**, 237 (1946).
7. T. URBAŃSKI, B. KWIATKOWSKI and W. MIŁADOWSKI, *Przemysł chem.* **19**, 225 (1935); *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **32**, 1, 57, 85 (1937).
8. T. URBAŃSKI, *Roczniki Chem.* **17**, 588 (1937).
9. P. LAFFITTE and A. PARISOT, *Compt. rend.* **203**, 1516 (1936).
10. W. O. WILLIAMSON, *Research* **11**, 387 (1958).
11. A. W. KOCH and H. FREIWALD, *Explosivstoffe* **6**, 279 (1958).
12. L. ANDRUSSOW, *Explosivstoffe* 7, 89 (1959).
13. A. W. KOCH and H. FREIWALD, *Explosivstoffe* **9**, 221, 247 (1961).
14. C. GIRARD, Fr. Pat. 350371 (1904).
15. Dynamit A.G., Ger. Pat. 568000 (1932); Brit. Pat. 742312 (1932).
16. N. C. BOYD, Hercules Powder Co., U.S. Pat. 1840431, 1877520 (1932).

● 指上述的产生第一类不相容性的各种原因。——译者注

17. C. MANUELI and BERNARDINI, Brit. Pat. 138371 (1920).
18. T. URBAŃSKI and J. SKRZYNECKI, *Roczniki Chem.* **16**, 353 (1936).
19. A. LE ROUX, *Mém. poudres* **35**, 121 (1953).
20. L. MÉDARD, *Mém. poudres* **36**, 87 (1954).
21. R. KREMANN, *Monatsh.* **25**, 1215, 1271 (1904); **26**, 143 (1905); **27**, 627 (1906).
22. R. KREMANN *et al.*, *Monatsh.* **27**, 125 (1906); **29**, 863 (1908); **32**, 609 (1911); **37**, **723** (1916); **38**, 385 (1917); **39**, 505 (1918); **40**, 189 (1919); **41**, 499 (1920); **42**, 167, 181, 199 (1921); **44**, 163 (1923).
23. M. GIUA, *Ber.* **47**, 1718 (1914); *Gazz. chim. ital.* **45**, I, 339, 557; II, 32, 348 (1915); **46**, II, 272 (1916); **47**, I, 57 (1917); *Lezioni di Esplosivi*, Torino, 1932.
24. P. PASCAL, *Bull. soc. chim. France* [4], **27**, 388 (1920).
25. D. H. ANDREWS, *J. Phys. Chem.* **29**, 1041 (1925).
26. O. WYLER, *Helv. Chim. Acta* **15**, 23 (1932).
27. N. N. YEFREMOV and A. M. TIKHOMIROVA, *Izv. Inst. Fiz.-Khim. Analiza* **3**, 269 (1926); **4**, 65, 92 (1928).
28. N. N. YEFREMOV and O. K. KHAIBASHEV, *Izv. Sektora Fiz.-Khim. Analiza Akad. Nauk* **17**, 130 (1949).
29. A. WOGRINZ and P. VÁRI, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **14**, 249 (1919).
30. C. A. TAYLOR and W. H. RINKENBACH, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 73, 795, 1070 (1923).
31. JOVINET, *Mém. poudres* **23**, 36 (1928).
32. K. HRYNAKOWSKI and Z. KAPUŚCIŃSKI, *Roczniki Chem.* **14**, 115 (1934).
33. T. URBAŃSKI and B. KWIATKOWSKI, *Roczniki Chem.* **14**, 941 (1934).
34. V. TAMBURRINI, *Ann. chim. appl.* **17**, 275 (1927).
35. M. KURITA and J. HAGUI, *J. Chem. Soc. Japan* **50**, 155 (1929).
36. L. MÉDARD, *Mém. poudres* **24**, 174 (1930–1931).
37. J. HACKEL, *Roczniki Chem.* **16**, 266, 323 (1936).
38. T. URBAŃSKI, *Roczniki Chem.* **13**, 399 (1933); **14**, 925 (1934); **15**, 191 (1935).
39. G. DESSEIGNE, *Mém. poudres* **30**, 127 (1948).
40. T. URBAŃSKI and I. RABEK-GAWROŃSKA, *Roczniki Chem.* **14**, 239 (1934).
41. O. K. KHAIBASHEV and O. F. BOGUSH, *Nauchno-issl. raboty Khim. Inst. Akad. Nauk* 1941–1943, 78 (1945).
42. T. URBAŃSKI and S. KOŁODZIEJCZYK, *Roczniki Chem.* **16**, 119 (1936).
43. BOMBRINI-PARODI DELFINO, Ger. Pat. 651780 (1937).
44. M. J. URIZAR, E. D LOUGHRAN and L. C. SMITH, *Explosivstoffe* **10**, 55 (1962).
45. I. M. CHELTSOV, according to A. G. GORST, *Porokha i vzryvchatyye veshchestva*, Oborongiz, Moskva, 1949.
46. C. J. OHLSSON and J. H. NORRBIN, Swedish Pat. of 31 May 1867.
47. A. PARISOT, Thèses, Nancy, 1939.
48. T. URBAŃSKI, J. HACKEL and B. KWIATKOWSKI, *Przegląd Techniczny* (1938).
49. J. HACKEL, *Wiad. Techn. Uzbr.* 38, 519 (1937).
50. W. M. EVANS, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) **204 A**, **14** (1950).
51. J. L. COPP and A. R. UBBELOHDE, *Trans. Faraday Soc.* 44, 464 (1948).
52. J. HACKEL, unpublished work (1946).
53. MACAR, Belgian Pat. 142506 (1899).
54. DEISSLER, Belgian Pat. (1897).
55. GOLDSCHMIDT, *J. Soc. Chem. Ind.* (*London*) 543 (1898).
56. R. ESCALES, Brit. Pat. 24377 (1899); Belgian Pat. 145599 (1899).
57. VON DAHMEN, according to [63].
58. G. ROTH, Ger. Pat. 172327 (1900).
59. H. KAST, *Jahresber. Mil. Vers. Amt.* **8**, 48 (1902); **9**, 18 (1903); **10**, 4 (1905); **13**, 17 (1908).
60. H. MURAOUR, *Protar* (*Solothurn*) **9**, 62 (1943).
61. According to A. STETTBACHER, *Protar* (*Solothurn*) **9**, 212, 233 (1943).
62. E. CHAYLAN, *Mém. poudres* **30**, 139 (1948).
63. B. T. FEDOROFF *et al.*, *Encyclopedia of Explosives and Related Items*, Vol. I, Picatinny Arsenal, Dover, U.S.A., 1960.
64. F. M. LANG and J. BOILEAU, *Mém. poudres* **34**, 181 (1952).
65. P. AUBERTEIN, Fr. Pat. 1180530 (1957–1959).
66. R. FÖRG, *Ammonal*, Otto Klemm, Wien–Leipzig, 1917.
67. H. KOENEN and P. DITTMAR, *Explosivstoffe* **11**, 54 (1963).
68. According to J. S. RINEHART and J. PEARSON, *Explosive Working of Metals*, Pergamon Press, Oxford, 1963.

69. The Dow Chemical Company, *Dow MS-80*, Midland, Michigan.
70. R. SARTORIUS, *Mém. poudres* **34**, 205 (1952).
71. C. BERTHOLLET, *Ann. chim.* **9**, 22 (1818).
72. STREET, Ger. Pat. 100522, 100523 (1897); 117051, 118102 (1898); Brit. Pat. 9970, 13724 (1897); 12760, 12761, 24468 (1898); Fr. Pat. 267407 (1897).
73. *Jahresber. Chem.-Techn. Reichsanstalt* **8**, 115 (1929).
74. I. F. BLINOV, *Zh. prikl. khim.* **8**, 52 (1935).
75. E. SHPITALSKII and E. KRAUSE, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **20**, 103 (1925).
76. T. URBAŃSKI, *O/Schlesischer Berg- u. Hüttenmän. Vereins Z.* **65**, 217 (1926).
77. SPRENGEL, Brit. Pat. 921, 2424, 2642 (1871); *J. Chem. Soc.* **26**, 796 (1873).
78. ŁASZCZYŃSKI, Ger. Pat. 215202 (1909); 237225 (1910).
79. HANTKE, *Angew. Chem.* **50**, 473 (1937).
80. H. DAUTRICHE, *Mém. poudres* **14**, 206 (1906–1907).
81. NISSER, Brit. Pat. 1934 (1865); 1375 (1868).
82. A. NOBEL, Brit. Pat. 1471 (1880).
83. U. ALVISI, Brit. Pat. 9190, 25838 (1898); *Gazz. chim. ital.* **29**, I, 121, 399; II, 64, 478 (1899); **31**, I, 221 (1901).
84. O. F. CARLSON, Brit. Pat. 10362 (1897); Swedish Pat. 8487 (1897).
85. YONCK, Belgian Pat. 143499, 143656 (1899); Brit. Pat. 24511 (1903).
86. S. GORDON and C. CAMPBELL, *Vth Symposium on Combustion*, p. 277, Reinhold, New York, 1955.
87. J. GRODZINSKI, *J. Appl. Chem.* **8**, 523 (1958).
88. C. E. BICHEL, Ger. Pat. 193213 (1906).
89. S. NAUCKHOFF, Swedish Pat. 30408 (1909).
90. A. STETTBACHER, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **24**, 229 (1929).
91. PH. NAOUM, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **25**, 376, 442 (1930).
92. T. URBAŃSKI and J. PILLICH, *Wiad. Techn. Uzbr.* **43**, 79 (1939).
93. R. N. ROGERS, *Ind. Eng. Chem., Products Res. and Dev.* **1**, 169 (1962).

第二章　液体炸药

§2-1　历史沿革

采用由二种非爆炸性组份（其中至少有一种为液态）制得的混合炸药，是在1871年提出来的[1]。为了避免运输和处理时的危险，炸药的各组份系在炸药临使用前混合。硝酸是液体炸药中采用的一种液体组份，它可与液态或固态硝基化合物共同使用。但除了斯普伦格尔混合炸药（其中的氧化剂为固态的氯酸钾）● 外，这类由硝酸与芳香族硝基化合物组成的混合炸药未获成功。斯普伦格尔混合炸药已在第224页叙述过。

由文献〔2〕提出的名叫帕科纳斯蒂特（Panclastite）的炸药是比较成功的，此炸药系以液态二氧化氮为氧化剂。

在将空气液化成功[3]和以后大规模地将空气液化[4]后，得以采用液氧做为混合炸药的氧化剂，并制成了液氧炸药（Oxyliquite）[5]。

第一次世界大战期间，由于缺乏硝基化合物和硝酸铵，液体炸药获得了广泛的应用：帕科纳斯蒂特很普遍地用做军用炸药，液氧炸药则用于矿山工业中。第二次世界大战期间，德国将液体混合炸药用于喷气发动机，还将一种新的液体炸药——浓过氧化氢（浓度为80～85%）与肼的混合物用于V2火箭发动机。

§2-2　含二氧化氮、硝酸和四硝基甲烷的混合物

二氧化氮用于含脂烷烃（不含芳香族化合物）、二硫化碳及硝基苯这一类可燃剂的混合物中，其用量比例需使这类可燃剂完全分解为CO_2、H_2O及N_2，以便能充分利用二氧化氮中含有的氧。为了防止硝基苯在低温下凝固，曾采用双组份可燃剂，例如硝基苯与二硫化碳的混合物。

有些人研究了这类液体混合炸药的爆炸性能，并发现它们与硝化甘油相似[6]。它们的优点是威力大，缺点是机械冲击感度高。它们与硝化甘油的差别是比重较低，显然这使得它们的猛度也较硝化甘油略小。二氧化氮与21%●● 的汽油（重量比，体积比为35%）的混合物的爆速为7100米/秒。二氧化氮与35.5%●● 硝基苯（重量比，体积比为40%）的混合物的爆速为7650米/秒。

第一次世界大战中，法国采用的装填液体混合炸药的航弹系这样设计的：所装填的炸药的两个组份系在炸弹投下后再行混合（图77），这样可避免处理和运输炸药时的危险。这种炸弹的弹体被一薄隔板分成两部分，装有着发引信（1）及雷管（2）的下部装填液态二氧化氮，上部用钩挂有弹簧重锤（3），在飞机临起飞前，再在上部装填汽油。炸弹投下时，重锤落下并击穿隔板，同时炸弹翻转，使装有翼片的下部朝上，而下部装有的二氧化

● 斯普伦格尔混合炸药是氯酸钾与硝基苯的混合物。——译者注

●● 指在整个混合物中的含量百分数。——译者注

氮（熔点－10.2℃，沸点＋22℃，0℃时的密度为1.4903，即比汽油重）则易于流下，并与另一组份（汽油）混合。

文献〔8〕所推荐的一类炸药是值得注意的，它们由浓硝酸与二硝基苯或与硝基苯和二硝基苯的混合物组成，但仍未获得广泛应用，因为它们所含的硝酸使它们的腐蚀性极大。不过在战争时期，这类炸药是最价廉的，且制造最简单。第二次世界大战期间，英国称此类炸药为迪西基特（Dithekite）。根据资料〔9〕，迪西基特-13（D-13）的组成为：

24.4%	硝基苯
62.6%	硝酸
13%	水

四硝基甲烷可用做液态混合炸药中的氧化剂。零氧平衡的含86.5%四硝基甲烷和13.5%甲苯的混合物，其密度为1.45，是一个猛烈的炸药（第Ⅰ卷第451页）。

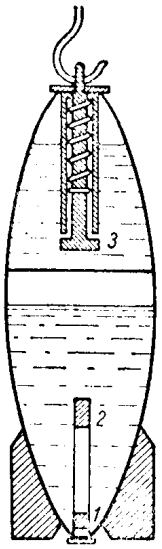


图77 装填液态二氧化氮（弹下部）和液态可燃剂（如汽油）的航弹[7]

根据资料〔10〕的数据，含33.5%二硝基甲苯、50.0%硝酸和16.5%水的溶液，在直径30毫米的玻璃管中的爆速为6700米/秒。含47.0%梯恩梯、50%硝酸和3.0%水的溶液，在直径40/50毫米的铝管中，爆速为7500米/秒。

某研究者曾叙述过一种含79.5%硝酸（浓度为99%）和20.5%乙腈的混合物，称为尼萨利特（Nisalit）[11]。此混合物的爆热为1670千卡/升，气体体积V_0＝708.0升/公斤，计算出的爆温为4200°K，爆速（15℃，密度1.27）为6250米/秒，铅铸扩张值为450厘米^3。

该研究者还提出过另一个混合物——迪萨利特（Disalit），其组成为：

22%	二甲醚
77%	硝酸
1%	水

同时还提出过以高氯酸代替硝酸的与上述两种混合物类似的混合物，分别称为尼珀克洛里特（Niperchlorit）和迪珀克洛里特（Diperchlorit）。

§2-3 含过氧化氢的混合物

第二次世界大战期间，德国曾采用过单一的过氧化氢（浓度为80～85%）或它与可燃剂的混合物做为大V2火箭的燃料。过氧化氢在火箭发动机中的应用及过氧化氢和它的混合物的爆炸性能将在下面讨论（第240页及第246页）。

§2-4 含液氧的混合物（液氧炸药）

液氧炸药将与矿用炸药一同叙述，而它们在火箭发动机中的应用将在第247页讨论。

§2-5 液体火箭推进剂

上述各类液体炸药不仅可用做猛炸药，而且也可用做火箭发动机的推进剂。那些严格

说来并不是炸药，但在一定的条件下能激烈分解，并放出热量和气体的液体，也可用做火箭推进剂。用于火箭发动机的液体称为液体火箭推进剂。

德国在第二次世界大战中第一个应用液体火箭推进剂。采用单一的浓过氧化氢（浓度80～85%）或它与氧化剂（如硝酸、二氧化氮、四硝基甲烷或液氧）的混合物（混合物的应用范围较小）做为推进剂是一个革新。

根据文献〔12〕提出的分类方法，液体火箭推进剂可分成以下几类：

① 催化分解推进剂（Catergol），即在催化剂作用下能分解的液体，如过氧化氢(能被高锰酸钾分解)。

② 自燃推进剂（Hypergol），即由几种（至少二种）在混合时能自发反应（通常要经过一定的感应期⊖）的液体组成的混合物，例如含添加剂芳香胺的汽油与硝酸的混合物(芳香胺能与硝酸自发反应)。对实际应用的自燃推进剂，感应期应尽可能的短，无论如何要短于0.1秒。

根据液体火箭推进剂的均匀性，它们又可分成下述二类：

① 单相推进剂（Monergol)●，即至少由二种组份组成的单相混合物，其中一种组份是氧化剂，另一种组份是燃料，如硝酸甲酯（氧化剂）与甲醇（可燃剂）的溶液。

② 多相推进剂（Lithergol），即多相（至少二相）混合物，其中一相是液态，另一相是固态，例如碳与液氧的混合物。

2-5-1 含二氧化氮的混合物

二氧化氮与可燃剂的混合物可用做液体火箭推进剂，而碳氢化合物（例如汽油或脂烷烃）的混合物可做为可燃剂。

四氧化二氮与脂烷烃的化学计算比的混合物爆炸分解时，放出大量的热：约1560千卡/公斤。

因为二氧化氮与脂烷烃的相互反应通常过慢，为了促进和加速其反应，必须往脂烷烃加入一种易与二氧化氮反应物质（如苯胺)。

做为一种含氧量高的氧化剂，二氧化氮是有价值的，它的氧含量为69.5%（重量百分)，即每升二氧化氮含氧1.01公斤。但二氧化氮的某些理化性质（如凝固点较高——−10.2℃，沸点较低——+22℃）限制了将它直接用做氧化剂。

但是，二氧化氮被证明是某种液体火箭推进剂中一种有价值的组份，在该推进剂中，硝酸是主要氧化剂。如下面所要阐明的，约含20%四氧化二氮的硝酸是一种特别有价值的氧化剂。

2-5-2 含硝酸的混合物

浓硝酸与可燃剂的混合物晚近被广泛地用做液体火箭推进剂。

第二次世界大战中，德国第一个使用了这种混合物。

做为液体火箭推进剂的一个组份，硝酸具有很多优点，且易于大规模制造和得到。

⊖ 也称延滞期。——译者注

● 属于单组元推进剂。——译者注

化学纯硝酸的理化性能，已在第Ⅰ卷第16页叙述过。

硝酸的比重大，氧含量高（76%，重量百分），凝固点低，生成热为负值。对于将硝酸做为液体推进剂的氧化剂，这些都是很有利的。硝酸的缺点是具腐蚀性。

实际应用的是含水2～4%的工业硝酸，此硝酸的凝固点比纯硝酸的低（含水10%的硝酸的凝固点降低至－68.5°C；但水含量较高的硝酸的凝固点则降低得较小）。含硝酸的液体推进剂是自燃推进剂，即各组份能自发反应的混合物。

因为单一的硝酸与燃料（如汽油或脂烷烃）的反应相当慢，具有较长的感应期（大于0.1秒），为了加速反应和引起自发引发，可将各种物质加入硝酸或做为可燃剂的碳氢化合物中。

因为硝酸，特别是“红”发烟硝酸（RFNA）（它含有一定量的氮氧化物），能与芳香胺激烈反应，故在第二次世界大战中，德国采用含芳香胺（如苯胺或间苯二胺）的苯溶液或二甲苯溶液做为可燃剂，同时加入少量氯化铁到硝酸中做为反应催化剂。还有人指出，往胺溶液中加入乙烯醚可缩短感应期。

为了改善做为液体推进剂组份的硝酸的性质，曾采用或推荐将下述物质用做硝酸的添加剂：

① 二氧化氮　二氧化氮可单独用做氧化剂，但它有上述的一些缺点。将二氧化氮加入硝酸中，能大大促进后者与很多有机化合物（包括胺）的反应，而且能降低硝酸的凝固点。82%硝酸与18%四氧化二氮组成的溶液的凝固点最低（－73°C）。最经常采用的是含20%四氧化二氮的硝酸。

根据文献[13]的说法，硝酸中存在二氧化氮和水，可以使它变得“稳定”，这样的硝酸在高温下长期贮存而不变化。

② 无机酸　往硝酸中加入硫酸（可高至10%）可降低硝酸的腐蚀性。

有人发现，往硝酸中加入少量氟化氢，可大大降低硝酸对铝和不锈钢的腐蚀作用，因为这些金属这时为氟化物层所覆盖[13]。

③ 无机盐　它能加速燃烧反应。除了上面已讨论过的氯化铁外，还有人提出采用其他无机盐。例如，文献[14]曾提出在由硝酸与汽油组成的非自燃液体火箭推进剂中，往硝酸中加入4%的重铬酸钾。根据他们的数据，对于硝酸与汽油的混合物，当温度为670°C及推进剂喷入燃烧室的速度为10.3米/秒时，经23毫秒后发火；当喷射速度为6.6米/秒时，经33毫秒后发火。当温度为920°C及喷射速度为6.6米/秒时，感应期为31～35毫秒。

如采用含4%重铬酸钾的硝酸，则当温度为650°C及喷射速度为10.3米/秒时，与上述同样的硝酸与汽油的混合物的感应期为5.5毫秒；当喷射速度为5.3米/秒时，感应期为3.6毫秒；当温度为850°C及喷射速度为6.6米/秒时，感应期小于1毫秒。

在含硝酸的混合物中，可以应用各种可燃剂。用于自燃性混合物的可燃剂（即混合时能自行发火的可燃剂）与用于其他混合物的可燃剂有本质的差别。在自燃性混合物中，采用能与硝酸激烈反应的可燃剂，如脂肪胺、芳香胺、糠醇、硫醇和肼等。往混合物中加入表面活性物质也是有益的。

用于含硝酸混合物的可燃剂

下述可燃剂已经使用或者推荐使用于含硝酸的混合物中。

（1）脂肪族碳氢化合物　汽油，脂烷烃。在美国，采用过几种类型的用于喷气式飞行器的液体推进剂中的可燃剂，其中一种即JP-4[⊖]，它用于火箭发动机中，以硝酸为氧化剂（也可用过氧化氢或液氧为氧化剂）。JP-4的规格如下：

比重	0.764(15.5℃)
蒸气压	134～160毫米汞柱(38℃时)
馏分：	
84～102℃间蒸馏量为10%	
142～147℃ 间蒸馏量为50%	
209～227℃ 间蒸馏量为90%	
芳香族碳氢化合物含量	10～12%
溴值	1.4
苯胺点	58℃
着火点	−13.8℃
凝固点	−60℃
燃烧热	10400千卡/公斤

由于脂肪族碳氢化合物与硝酸的反应缓慢，故很少单独采用。将芳香胺或乙烯醚（德国早期的实验中所使用的为乙烯醚）溶于脂肪族碳氢化合物中，可提高后者的着火能力。

不过，芳香胺的作用还是一个有很多争论的问题。例如，根据文献[14]的数据，在汽油中加入10%的苯胺，对前者的感应期没有明显的影响。例如，含4%重铬酸钾的硝酸与含10%苯胺的汽油的混合物，在温度为620℃及喷射速度为10.3米/秒时，感应期为3.3毫秒；喷射速度为5.3米/秒时，感应期为24毫秒。

（2）胺　胺是第一个用于自燃推进剂中的可燃剂。最广泛使用的是50%二甲代苯胺与50%三乙胺的混合物。

根据某些人的数据[15]，此混合物与98%的硝酸按化学计算比混合时，具有下述理化性能常数：

比重	1.32
反应热	1500千卡/公斤或1800千卡/公斤
气体体积	784升/公斤
爆温	约2710℃

（3）胺与糠醇的混合物　此类混合物中最普通的一种是80%的苯胺与20%的糠醇的混合物。以硝酸为氧化剂的上述混合物的理化性能常数为：

比重	1.39
反应热	1520千卡/公斤或1900千卡/公斤
气体体积	756升/公斤
爆温	约2780℃

某些研究者曾提出过能与硝酸组成自燃推进剂的下述诸混合物[16]：

⊖ JP-4是一种宽石油馏分喷气可燃剂。——译者注

（1）25%苯胺与75%糠醇的混合物

（2）25%二甲基苯胺与75%糠醇的混合物

（3）25%甲苯胺与75%糠醇的混合物

（4）25～50%二甲代苯胺与75～50%糠醇的混合物

（5）25%二乙胺与75%糠醇的混合物

（6）25%三乙胺与75%糠醇的混合物

混合物（1）和（4）最容易反应，它们的感应期最短，分别为18和20毫秒。

最难反应的是混合物（5）和（6），特别是（2），它们的感应期分别为55、61及96毫秒。

这些研究者还研究了硝酸与糠醇的混合物，在反应能力方面，它位于上述诸混合物中间，其感应期为33毫秒。还有人在研究糠醇与无色硝酸● 的反应时，也得到了与此相似的结果[17]。

（4）硫醇　文献[18]研究了采用硫醇做为推进剂的可燃剂的可能性，硫醇是精馏石油的副产物，是一种混合物，其主要组份是：

丙硫醇	27.8%（分子百分数）
丁硫醇	65.3%（分子百分数）
戊硫醇	6.6%（分子百分数）

其中还含有微量的已硫醇。

采用96.5%的硝酸或含22%四氧化二氮和1%水的硝酸做为硫醇的氧化剂。实验表明，硫醇可做为含硝酸的自燃推进剂的可燃剂。

（5）肼　浓肼（96%）能与硝酸自发反应。根据文献[17]的数据，浓肼（96%）与96%的无色硝酸反应的感应期为5.0±1.7毫秒，而与发烟硝酸（含24%的四氧化二氮）反应的感应期为3.1±1.4毫秒。浓度71.5%的肼与上述二种硝酸反应的感应期均为37毫秒。

在另一系列的实验中，当混合物中$\frac{HNO_3}{N_2H_4}=2.87$（克分子比）及喷射速度为9.2米/秒时，测得的感应期为0.2毫秒[17]。

除了上述实验外，还研究了用含9%或14%肼的液氨做为含硝酸（硝酸中含24%的四氧化二氮）混合物的可燃剂的可能性，其感应期分别为14毫秒（液氨中含肼9%时）和6～10毫秒（液氨中含肼14%时）。

肼的性质（包括爆炸性能）将在下面讨论。

（6）氨　文献[19, 20]指出，往液氨中加入碱金属（如锂），可使液氨-硝酸混合物转变成自燃推进剂。

（7）表面活性剂　有人指出，往燃料中加入表面活性剂(润湿剂)，可缩短自燃推进剂发火前的感应期[21]。

某研究者引用了下述数据，来说明往糠醇● 与98%硝酸混合物中加入烷基硫酸钠对

● 即不含氮氧化物的硝酸。——译者注

● 此处原文为糠醛，但从下文看，是糠醇。——译者注

该混合物的感应期的影响：

不加烷基硫酸钠的混合物　　感应期为 29.9 毫秒

糠醇加入 0.5% 烷基硫酸钠的混合物　　感应期为 14.4 毫秒

硝酸加入 0.5% 烷基硫酸钠的混合物　　感应期为 22.7 毫秒

表63　硝酸与可燃剂的混合物的特性[22]

组　成	可燃剂含量 (%)	反应热 (千卡/公斤)	密　度	燃烧室压力 (大气压)	闪　点 (℃)	比　冲 (秒)❶
硝酸(60%)＋二氧化氮(40%)＋苯胺		1535	1.45	20	2707	225
硝酸＋苯胺	26.6	1440		21	2760	218
硝酸＋糠醇	34.5		1.37	21	2620	214
硝酸＋肼	38.5		1.28	21		243

❶ 比冲I_s是每公斤(或每磅)燃料在每秒钟内产生的压力(公斤或磅)，故其单位以秒表示。

（8）硝基脂烷烃　硝基脂烷烃（如硝基甲烷和四硝基甲烷）可做为火箭推进剂的组份，不过由于这二种物质的化学性质和爆炸性质，显然使采用它们的推进剂与其他推进剂有本质的差别。

硝基甲烷（第Ⅰ卷第 443 页）可用做单组元推进剂●，但往其中加入液态氧化剂（如四硝基甲烷）形成双组份推进剂，可改善硝基甲烷的氧平衡。不过实际上由于硝基甲烷分解太慢，因而难于用它制得自燃性混合物。为了促进和加速含硝基甲烷的混合物的分解，需要往其中加入催化剂，例如铬酸盐。

较高级的硝基脂烷烃，例如硝基乙烷和 2-硝基丙烷，也可用做火箭推进剂的组份，更确切地说则是用做推进剂中的可燃剂，例如在它们与硝酸、过氧化氢或液氧的混合物中即是如此。研究指出[23]，化学计算比的 2-硝基丙烷与 98% 硝酸的混合物，在密封的弹体内及超过 10 大气压的压力下，能自发性地燃烧。燃烧速度与压力有关。在 14～70 大气压及 70～140 大气压这两个压力范围内，燃烧速度随压力而增加的情况有很大的不同(见图 78)，这说明在这两个压力范围内，燃烧机理是有差别的。

在其他的硝基脂烷烃中，有人曾推荐过二硝基乙烷的二种异构体[24]，即：不对称二硝基乙烷 $\begin{matrix}CH(NO_2)_2\\|\\CH_3\end{matrix}$ 和对称二硝基乙烷 $\begin{matrix}CH_2NO_2\\|\\CH_2NO_2\end{matrix}$。不对称二硝基乙烷是液体，沸点185℃，密度 1.35。对称二硝乙烷的熔点为 40℃，沸点 135℃，密度1.46。

二硝基乙烷的二种异构体具有爆炸性质，可用做单组元推进剂，但对称二硝基乙烷看来不够安定（第Ⅰ卷第 454 页）。

四硝基甲烷的性质则不同，它基本上是一个氧化剂。

第二次世界大战中，德国试验过用含四硝基甲烷和可燃剂的液态混合物做为大 V2 火箭发动机的液体燃料。

● 通常所说的单组元推进剂有两种，一种是由氧化剂与可燃剂二者组成的均匀混合物，一种是分子中同时含有氧化性元素与可燃性元素的单一化合物（或者是分解时放出大量热和气体的单一化合物），后者也可称为单组分单组元推进剂，此处说的单组元推进剂即这一种。——译者注

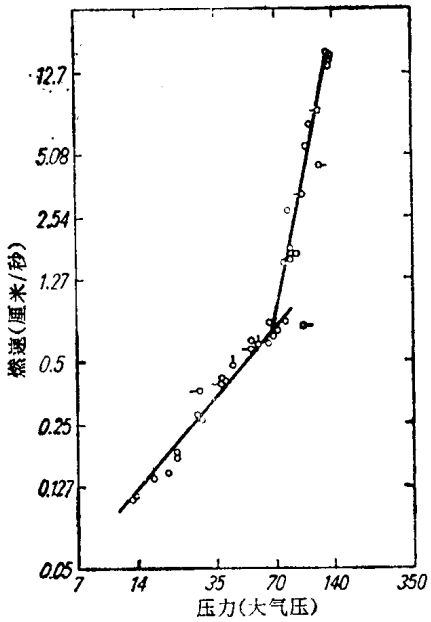


图78 化学计算比的2-硝基丙烷与硝酸的混合物的燃烧速度和压力的关系[28]

四硝基甲烷做为氧化剂的最大优点是密度大（20°C时为1.64），由于它的氧含量高(65.3%，重量百分数)和密度高，每升四硝基甲烷含氧1.07公斤，即仅略小于－183°C时的液氧的氧含量（每升液氧含氧1.14公斤)。如果考虑到四硝基甲烷分子本身中含有一定量的可燃物质（即碳原子），而以分子中的氧化剂部分(即硝基原子团）来计算其氧含量，则其氧含量更高。根据文献〔25〕的计算，四硝基甲烷中硝基原子团的密度为1.484（在沸点126°C时），每升“硝基原子团”含氧1.16公斤，即高于液氧的氧含量。

由于四硝基甲烷具有上述优点，所以它与脂烷烃的混合物优于含其他氧化剂的混合物。化学计算比的四硝基甲烷与石油碳氢化合物的混合物爆炸分解时，热效应高，为1620千卡/公斤[15]。

四硝基甲烷的缺点是凝固点高（+13.8°C），德国曾提出往四硝基甲烷中加入二氧化氮以降低前者的凝固点，含20%及35%四氧化二氮的四硝基甲烷分别在－14°C和－30°C时凝固。德国并研究出一种30%四氧化二氮和70%四硝基甲烷的混合物用于V2火箭发动机。

这种混合物的缺点是蒸汽压高（因为二氧化氮的沸点低）和具腐蚀性。

有人[26]认为，四硝基甲烷与硝基甲烷的混合物是合乎实用的。例如，含10%及20%硝基甲烷的混合物，凝固点分别为0°C及－14°C；而含35%硝基甲烷的混合物，凝固点低至－30°C。

硝酸甲酯或其他安全且便于处理的物质（如甲醇、乙二醇和一乙基醚）也可用做降低四硝基甲烷凝固点的添加剂[25]。

有人[27]测定了四硝基甲烷与多种有机物（碳氢化合物、醇和醛）的混合物在直径5.5毫米的玻璃管中的燃烧速度。所有这些混合物，都是当组份配比为化学计算比时，燃烧速度最大。图79、80和81分别为四硝基甲烷与碳氢化合物、醇和硝基苯或苯甲醛的混合物的组成与燃烧速度关系的典型曲线。

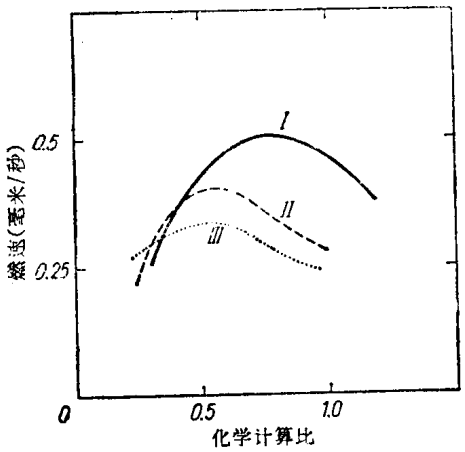


图79 四硝基甲烷与碳氢化合物的混合物的燃烧速度[27]
Ⅰ—环己烷；Ⅱ—异辛烷；Ⅲ—正庚烷。

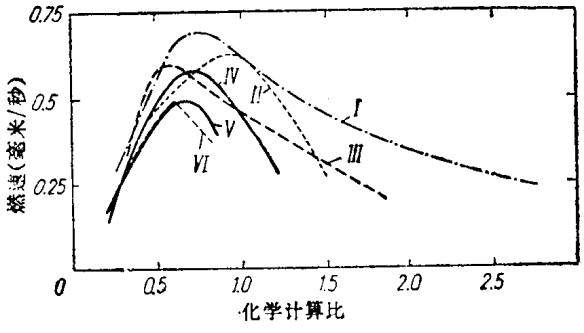


图80 四硝基甲烷与醇类的混合物的燃烧速度[27]
Ⅰ—正己醇；Ⅱ—正辛醇；Ⅲ—正丁醇；
Ⅳ—正丙醇；Ⅴ—异丙醇；Ⅵ—异丁醇。

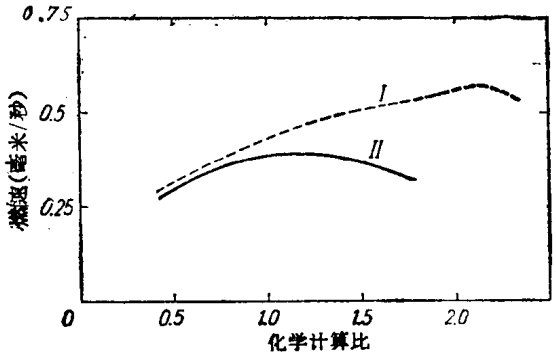


图81 四硝基甲烷与苯甲醛(Ⅰ)及与硝基苯(Ⅱ)的混合物的燃烧速度[27]

人们对四硝基甲烷与汽油混合物的燃烧和爆轰进行了广泛的研究[28]，研究者发现，当混合物中四硝基甲烷含量为65～95%时，燃烧可转变为爆轰，燃烧这些混合物肯定是危险的。

但是，在雷管或冲击的作用下，四硝基甲烷与汽油混合物的爆炸限要宽得多：只有四硝基甲烷含量低于40%才是不爆炸的。

大规模制造四硝基甲烷的危险性严重的限制了它的使用（美国的一家工厂曾以半工业规模生产四硝基甲烷，但于1953年被毁，此后未于重建，故生产即中断）。

2-5-3 过氧化氢（H_2O_2）

在各种氧化剂中，过氧化氢是氧含量最高者之一，纯过氧化氢中可利用的氧含量为47%。制造浓过氧化氢水溶液（含H_2O_2 80～85%）的方法，1943年即在德国某工厂研究成功。第二次世界大战中，浓过氧化氢水溶液即以工业规模制造，名叫T-原料(T-Stoff)，它用做火箭燃料的氧化剂（使用较少）或单组元推进剂——催化分解推进剂。

80%过氧化氢溶液的比重为1.34。此溶液在室温下相当安定，仅在高温下才分解(过氧化氢的安定性将在后面讨论)。为了提高此溶液的安定性，可往其中加入安定剂，如磷酸及其盐或8-羟基喹啉。

第二次世界大战后，美国和英国开始制造浓度为90%的过氧化氢。

有人引述了下述的90%过氧化氢的理化特性常数[29]：

20℃时的比重	1.39
18℃时的粘度	11.62厘泊
30℃时的蒸汽压	5毫米汞柱
凝固点	−11.1℃
沸点	175℃
生成热（$-\Delta H_f$）	
液	45.16千卡/克分子
汽（100%H_2O_2）	33.29千卡/克分子
比热（0～18.5℃间）	0.58卡/克·℃
汽化热	约330千卡/公斤
18℃时的表面张力	75.53达因/厘米

25℃时的传导率	
化学纯产品	2×10^{-6}
工业产品	10×10^{-6}
20℃时的折射率	1.398
工业产品中的不挥发性残渣	0.005%

过氧化氢-水二元系统的热分析见图 82。

化学纯的过氧化氢可长时间贮存而无显著的分解，贮存时的失重，每年为 1%。

文献〔31〕报导了表 64 所列的 90%过氧化氢的分解速度与温度的关系。

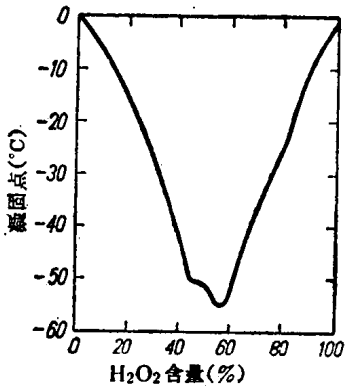


图82 H_2O_2-H_2O二元系统的凝固温度〔80〕

表 64

温 度，℃	近似分解速度
30	1%/年
66	1%/星期
100	2%/24小时
140	迅速分解

微量杂质也能大大加速过氧化氢的分解，各种物质对 90%过氧化氢在 100℃时分解的影响列于表 65。

表 65

加入物质	加入量(毫克/升)	100℃时每24小时 H_2O_2的失重(%)
不加	—	2
Al^{3+}	10	2
Sn^{4+}	10	2
Cr^{3+}	0.1	96
Cu^{2+}	0.1	85
Fe^{3+}	1.0	15
Zn^{2+}	10	10

氢对过氧化氢蒸汽的加速作用见第 243 页。

过氧化氢在酸性介质较在碱性介质中安定，因此可用酸做为安定剂。除了磷酸外，还有人提出过可用硼酸和乙二酸等。

实验业已表明，贮存过氧化氢最好的结构材料是高纯铝（纯度 99.6%），铝贮槽应彻底洗净以除去任何微量的有机杂质，首先用苛性碱溶液，随后用水和 10%硫酸洗涤几小时，最后用蒸馏水洗去酸液。这样洗涤之后，希望能再用过氧化氢洗涤一次。过氧化氢的贮槽和容器应装有安全阀，当过氧化氢分解产生的压力过大时，此安全阀将被破坏。

必须特别小心，防止过氧化氢与铜、铬和铅接触。

与过氧化氢接触的设备部件、泵和管线，都应采用允许与过氧化氢接触较短时间（几天）的某些型号的不锈钢制造。

很多聚合物，如特氟纶❶、聚氯乙烯和聚乙烯都不引起过氧化氢分解，不过聚乙烯较差。

如果由于贮存过氧化氢的贮槽中存在有某些杂质而使过氧化氢的分解加速，此时宜往过氧化氢中补加一定量的安定剂（如磷酸），假若仍不能阻止过氧化氢分解，则根据有些人的意见[81]，应用水将过氧化氢冲稀至67%，此时不再会有危险，否则由于过氧化氢激烈分解将引起贮槽爆炸。

处理大量过氧化氢时，必需配戴护目镜，穿由具保护性织物做成的工作服（如聚氯乙烯围裙），戴橡皮手套和穿长统靴，因为过氧化氢与皮肤接触会引起严重的灼伤。

如以前所指出的，过氧化氢被用做催化分解型的单组元推进剂。

第二次世界大战期间，德国采用80～85%的过氧化氢发射无人驾驶的V2飞机。将氧化剂和可燃剂❷由各自的贮槽送入V1飞机和V2火箭的燃烧室而使飞机和火箭运行。这是基于过氧化氢的下述分解反应：

$$H_2O_2 = H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 23.45\text{千卡/克分子}(690\text{千卡/公斤}) \qquad (1)$$

往过氧化氢中加入浓高锰酸钙和高锰酸钠水溶液以引发过氧化氢分解。采用高锰酸钾证明是无效的，因为高锰酸钾在水中的溶解度不够大，因而溶液中不具有足以迅速引发反应的高锰酸根 MnO_4^-。

根据资料[32]，做为英国“彗星”（“Comet”）喷气式飞机起飞助推器的“鬼怪”（“Sprite”）式火箭发动机与上述的发动机类似，它装有136升过氧化氢和约9.5升催化剂溶液，该催化剂很可能是高锰酸盐。

采用过氧化氢做为催化分解型的单组元推进剂是根据表66所列的86%和100%过氧化氢的热化学性能[24]。

表66的数据表明，过氧化氢的分解热远大于其汽化热，故分解产生的蒸汽是过热的，同时绝热分解的温度也高到足以使气体发生有效的膨胀。不过这种燃料的效能是很小的，它的比冲不超过130秒。

表66　过氧化氢的热化学性能数据

名称	浓度（%）	
	86	100
分解热（千卡/公斤）	600	690
汽化热（千卡/公斤）	395	370
绝热分解温度（℃）	650	980
完全绝热分解的气体体积（升/公斤）	4900	6400

人们曾经对研究过氧化氢在汽相中分解的机理进行过大量的工作[83]，研究者们很快即发现，由于产生非均相反应的容器表面的影响，难于得到重复的结果。某些人业已指出[84]，在具有硼酸涂层的旧容器内，H_2和O_2之间缓慢反应的动力学，只有假定容器的

---

❶ 特氟纶即聚四氟乙烯。——译者注

❷ 过氧化氢可做为单组元推进剂，也可做为氧化剂而与其他可燃剂共同使用，做为双组元推进剂。——译者注

旧表面对水和过氧化氢二者都非常钝感才能解释。有人研究了在具有硼酸涂层的旧容器内，在 260～520℃范围内，过氧化氢气态分解的反应[35]。他们发现，过氧化氢的分解和分解速度与总压的关系符合一级反应。

这个结果与文献[36～38]的研究结果相符。

据发现，往过氧化氢蒸汽中加入氢气，可大大增加前者的分解速度[35]。

第二次世界大战期间，浓过氧化氢广泛用做含水合肼混合物的氧化剂，该混合物则用于 V2 火箭发动机中。过氧化氢与肼混合后，按下反应式自发反应：

$$2H_2O_2+NH_2NH_2\cdot H_2O\longrightarrow 5H_2O+N_2+188\text{千卡} \qquad (2)$$

此反应要延滞一定的时间才能进行，加入铜盐（例如氰亚铜酸钾 $K_3Cu(CN)_4$）可缩短感应期。被加入的铜盐系溶于水合肼中。业已发现，氰亚铜酸钾甚至在室温下也能与肼反应，生成金属铜，如果铜沉淀于管线中，则可能堵塞肼流入燃烧室的通路。为了防止这种情况，对燃料供应系统做了如下改进：使水合肼由贮槽经过一含有硝酸铜的药筒（Cartridge）再进入燃烧室，这样水合肼中得以溶有足够量的以加速反应的硝酸铜（肼及它与过氧化氢的反应将在下面进一步较详细的讨论）。

第二次世界大战期间，德国曾将过氧化氢与柴油的混合物用于鱼雷和潜水艇的发动机中。

由某研究者所取得的一个具有重大意义的进展是采用硝酸铵的浓过氧化氢溶液做为氧化剂[30]。含 40 %硝酸铵和 60% 过氧化氢（浓度 92%）的溶液看来是特别吸引人的，此溶液的凝固点约为－30℃（图83）。

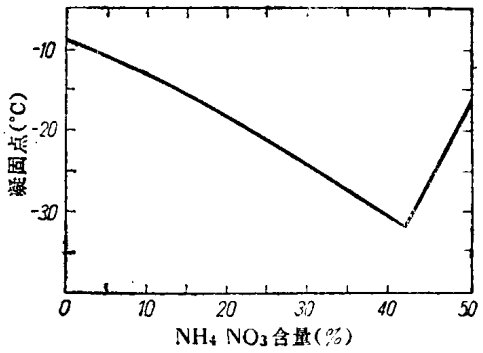


图83 H_2O_2-NH_4NO_3二元系统的凝固点[30]

过氧化氢及其混合物的爆炸性质

过氧化氢分解的放热特性表明它本身即可能具有爆炸性能。事实上，99.6%的过氧化氢的铅铸扩张值为 75～80 厘米^3。在直径 34～40 毫米的钢管中，以压装的 50 克太安❶引爆，94～100%的过氧化氢可完全爆轰。但 92%的过氧化氢，其爆轰只能沿管长传播至离雷管 100 毫米远处。

90%的过氧化氢完全不发生爆轰[30]。

有些研究者所进行的关于过氧化氢、水和各种有机物质组成的三元混合物的爆炸性质的研究[31]，引起了人们很大的兴趣。根据这些研究者所得的结果，可绘出很多由①过氧化氢，②水，③有机物（如乙醇、甘油、丙醇）组成的三元系统的爆炸性质三角图。图84所示的是表示过氧化氢、水和乙醇三元混合物特性的典型三角图。其他系统的这种三角图也与此很类似。一般说来，只有水含量有限的混合物才具有爆炸性能。

所有上述三种有机物质❷溶于80%过氧化氢生成的混合物，用雷管和传爆药柱引爆时，爆速约 7000 米/秒。当过氧化氢浓度减小时，爆速降低至 2300 米/秒。起爆能小时，它们的爆速仅 750 米/秒[39]。

---

❶ 原文是季戊四醇，恐系太安之误。——译者注

❷ 指乙醇、甘油及丙酮三者。——译者注

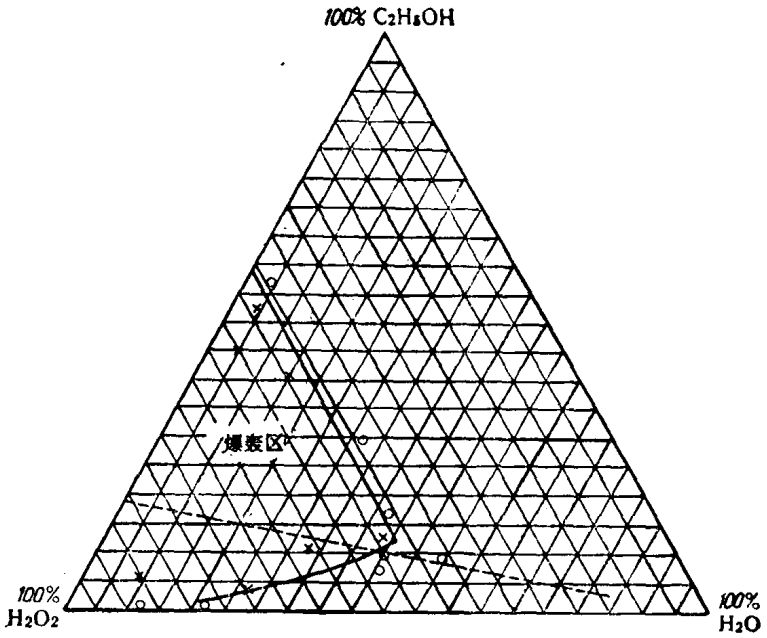


图84 H_2O_2-H_2O-C_2H_5OH三元系统爆炸性质三角图[31]

×——爆轰；○——不爆轰。

有人撰写过一本关于过氧化氢的专著[39]。

2-5-4 肼

1. 理化性质和爆炸性质

无水肼在2℃熔化，113.5℃沸腾，密度为1.0253克/厘米^3[40]；1.0231[41]。

肼与水生成水合肼 $NH_2\cdot NH_2\cdot H_2O$，水合肼的熔点为－51.7℃，密度 $d_4^0=1.048$[41]。

肼是吸热化合物，根据资料[42]提出的数据，无水肼和水合肼的生成热($-\Delta H_f$)为：

N_2H_4(液)	－12.0千卡/克分子
$N_2H_4\cdot H_2O$	－10.2千卡/克分子

测得液态肼在25℃时的生成热$-\Delta H_f=13.8$千卡/克分子[43]。

根据文献[42]的数据，液态无水肼的燃烧热$-\Delta H_c=148.6$千卡/克分子。

无水肼能在空气中燃烧。将肼加热至超过沸点，气态肼在250～310℃发生热分解[44,45]。有人确定，肼能被电火花所分解[46]；肼蒸汽能被紫外线照射所分解[44,47]。

据认为，肼的热分解和爆炸，可用下述含有自由基的反应式表示[46]：

(Ⅰ)
$$N_2H_4\longrightarrow 2NH_2 \quad (1)$$
$$NH_2+N_2H_4\longrightarrow NH_3+N_2H_3 \quad (2)$$
$$2N_2H_3\longrightarrow N_2+2NH_3 \quad (3)$$

(Ⅱ)
$$N_2H_4\longrightarrow 2NH_2 \quad (1)$$
$$NH_2+N_2H_4\longrightarrow NH_3+N_2H_3 \quad (2)$$
$$NH_2+N_2H_3\longrightarrow N_2+H_2+NH_3 \quad (3)$$

此外，还可发生下述副反应：

(Ⅲ)
$$N_2H_4\longrightarrow 2NH_2\longrightarrow N_2+2H_2$$

(Ⅳ) $$N_2H_4 \longrightarrow 2NH_2$$

$$2NH_2 + N_2H_4 \longrightarrow 2N_2 + 4H_2$$

尽管已经确定肼易于分解，但肼的爆炸性质还没有肯定地确定。

近时，有些研究者对肼及85%的水合肼的爆炸性质进行了详细的研究[48]。在落锤试验中，落锤重5公斤及落高1米时，肼和水合肼都不爆炸。肼及其水合物对摩擦也不敏感。上述研究者曾企图测定肼在管中的爆速，但未能成功，因为肼难于用雷管引爆。在弹道摆试验中，用8*雷管引爆的无水肼装药，测得的威力为梯恩梯的135%。在同样的条件下，水合肼完全不爆轰。

上述研究者曾用各种方法测定了肼及水合肼的着火性。

这些研究者确定，当能量为12.5焦耳的电火花通过处于未密闭容器中的液态肼时，没有发生分解的征候。反之，在能量大于2.63焦耳的电火花的作用下，处于密闭容器内的肼或它的水合物能发生爆炸分解。

在氧气中，肼（不包括其水合物）的着火温度较在空气中低。肼的贮槽的材料对肼的着火温度有强烈的影响。

文献[48]列出的大量数据收集在表67中，这些数据对于制定贮存、运输和处理肼时应遵守的安全措施是有价值的。肼可贮存于玻璃和不锈钢容器中，但决不能贮存于铁制容器中。铝贮槽也可采用。

文献[48]的作者对于肼蒸汽爆炸限进行的实验也是很重要的，他们所得到的数据列于表68中。

表 67

制造容器的材料	容器中气体	肼		85% 水合肼	
		着火温度 (℃)	感应期 (秒)	着火温度 (℃)	感应期 (秒)
派勒克斯玻璃	空气	270	3.9	292	4.2
	氧气	204	4.9	218	5.3
铂	空气	226	3.0	338	3.8
	氧气	30	6.0	132	19.7
Fe_2O_3(具有Fe_2O_3涂层的玻璃容器)	空气	23	0.0	—	—
	氮气	23	0.0	—	—
铁	空气	132	0.0	—	—
	氮气	131	0.0	—	—
不锈钢	空气	160	2.0	—	—
	氮气	415	0.9	—	—

表 68

气态混合物组成	含量 (%)		压力 (毫米汞柱)	温度 (℃)
	肼	另一组份		
肼—空气	4.67	95.33	757-758	92-101
肼—氮气	38.0	62.0	754	109-112
肼—氢气	37.0	63.0	756-758	105-118
肼—水蒸汽	30.9	69.1	689-889	130-135
肼—庚烷	86.8	13.2	404-327	104-133

电火花能引起肼的气态混合物着火。

肼是剧毒物质，损伤视力，引起短时间的窒息。肼对狗的致死量（LD_{60}）约为0.05克/公斤体重。肼盐引起血糖过多，使血液由于脱水而凝固，并破坏肝脏。

根据资料〔49〕，某些霉菌能使肼同化。

某些人曾撰写过一篇关于肼的专论〔50〕。

2. 用过氧化氢氧化肼

肼的最重要的反应——氧化反应尚未充分研究。已进行的有关这方面的工作主要是研究肼的稀水溶液氧化过程的动力学。有人研究了过氧化氢和肼分解的动力学，并且发现其反应速度在很大程度上与pH值有关，当pH＝10～11时，反应速度达最大值〔51〕。

往反应系统中加入硫酸钴，可大大提高反应速度。

浓过氧化氢不能立即与水合肼反应，而需要经过一定的感应期。由于未反应的组份积蓄并在经过感应期后突然反应，是很多爆炸和意外事故的原因。

如上所指出的，往肼中加入铜盐实际上能使感应期缩短为零。加入硝普酸钠也能起到同样的作用。

根据资料〔52〕，肼与甲醇的混合物经常用于火箭发动机中来与过氧化氢反应，例如·在HWK-59喷气发动机和BP-20导弹的火箭发动机中，系采用80%的过氧化氢为氧化剂与下述组成的可燃剂反应：

水合肼	30%
甲醇	57%
水	13%

同时还往燃料中加入0.11%的$K_3Cu(CN)_4$。

根据文献〔15〕的数据，80%过氧化氢与用1:1的甲醇稀释的水合肼的混合物具有下述理化性能常数：

反应热	1020千卡/公斤 或 1330 千卡/升
比重	1.30
气体体积	940升/公斤
爆温	2330℃
比冲	180秒

还已知肼与硝酸的混合物也用于火箭发动机。

由于水合肼的分解热大，故单独用它做为单组元推进剂也是可能的，此时能量和气态产物系由高锰酸盐（通常采用固体高锰酸盐）引发的分解反应所提供。

2-5-5 1,1-二甲基肼（UDMH）

在肼的同系物中，不对称二甲基肼$(CH_3)_2N\cdot NH_2$是重要的一个，它由二甲胺亚硝化然后还原制得：

$$(CH_3)_2NH \xrightarrow{HONO} (CH_3)_2N\cdot NO \xrightarrow{H} (CH_3)_2N\cdot NH_2$$

或在二甲胺参与下，用经修改的制备肼的拉席希（Raschig）法制得。

不对称二甲基肼是无色液体，凝固点约－56℃，沸点约 63℃，密度为 0.785 克/厘米^3，燃烧热约3580千卡/公斤。

不对称二甲基肼被称为迪马齐内（"Dimazine"）或简称为 UDMH，它与硝酸的混合物用做自燃推进剂。它也可与液氧共同使用。

在美国，不对称二甲基肼用于奈克Ⅰ型（Nike-Ajax）、恶徒号（Rascal）和先锋号（Vanguard）火箭[53]。

2-5-6 含液氧和液态臭氧的混合物

V2火箭最初系采用液氧与70%甲醇的混合物做为燃料。但此混合物不能自行发火，而必须用一种产生炽热火焰的烟火药加以点燃。

目前，在喷气发动机中，含液氧的混合物一般比含硝酸的混合物用得较少。然而，由于液氧是一个 100%的氧化剂，含液氧的混合物具有很有希望的前景。

液氧的缺点是沸点很低（－183℃），同时在该温度下的比重也很低（1.14）。鉴于液氧的沸点很低，应于临使用前将其装填于火箭发动机中。

脂烷烃或醇类可做为可燃剂。文献〔15〕引述了几种典型的含液氧的混合物的理化性能常数（表69）。

表 69

可燃剂	反应热		比重	气体体积	爆温
	千卡/公斤	千卡/升		（升/公斤）	（℃）
脂烷烃	2200	2200	1.00	650	3280
乙醇(93.5%)	2020	2000	0.998	789	2980

晚近，美国某研究基地进行了能否采用液态臭氧（严格的说是液氧和液态臭氧的混合物）的研究。根据资料〔54〕，液态臭氧或液态臭氧与液氧的混合物可如下制得：将仔细除去有机杂质的氧送入臭氧化器中，并在此对臭氧与氧的混合物进行照射和使臭氧液化（在大气压下臭氧于－111.9℃液化），而氧则经出口管逸出。如系制造液态臭氧与液氧的混合物，则由臭氧化器逸出的氧于冷却后通入液氧中。

如果用来制造臭氧的氧所含的有机物质不超过 0.002%（以二氧化碳计），液氧(100%)和液氧与臭氧混合物是足够安定的。

2-5-7 硝酸酯

比硝化甘油和硝化二乙二醇的化学安定性较高且能安全处理的液态挥发性硝酸酯，能够用做单组元喷气燃料。在这些硝酸酯中，首先应当提及的是硝酸甲酯（第Ⅱ卷第 120 页）。第二次世界大战中，德国曾将硝酸甲酯用于喷气发动机中，名叫迈罗儿（Myrol）。德国当时采用的是纯的硝酸甲酯或硝酸甲酯与甲醇的溶液（30%甲醇与70%硝酸甲酯的溶液）。晚近，有人提出采用另一个硝酸酯，即硝酸异丙酯，但关于它的应用，目前还没有更多的资料。有时也有人提到过采用硝酸乙酯。

2-5-8 环氧乙烷

做为单组元推进剂，环氧乙烷是值得注意的。它的物理常数是：沸点11℃，凝固点－112℃，密度0.90。环氧乙烷按下述理论反应式分解，分解时放热：

$$H_2C\!-\!CH_2 \longrightarrow CO + CH_4 + 32\text{千卡/克分子}(726\text{千卡/公斤}) \qquad (1)$$

事实上，环氧乙烷的分解比上式复杂，而系按下反应式进行：

$$C_2H_4O \longrightarrow x\,CO + y\,CH_4 + z\,C_2H_4 + t\,H_2 \qquad (2)$$

式中 x，y，z 和 t 各系数均小于1。反应(2)的热效应比反应式（1）略低，但就热值而言，环氧乙烷与其他推进剂是相近的。表70列有环氧乙烷分解产物的组成、爆温和比冲[55,56]。

表 70

燃烧室压力(大气压)	分解产物组成（%）				爆温	比冲
	CO	CH_4	H_2	C_2H_4	(℃)	(秒)
20	1.0	0.84	0.16	0.08	1015	159
30	1.0	0.86	0.14	0.07	1027	168
40	1.0	0.87	0.06	0.06	1033	174
60	1.0	0.88	0.06	0.06	1039	181

环氧乙烷的优点是处理安全，因为严格来说它不是一个炸药。

§2-6 增加用于火箭发动机的液体推进剂的能量的尝试

显然，为要增加用于火箭发动机的液体推进剂所能放出的能量，首先应基于采用能放出尽可能多的热量的可燃剂和氧化剂，例如上面所讨论过的，采用臭氧做为氧化剂（第247页）。

2-6-1 含金属粉的混合物

曾有人提出，可将粉末状金属（如铝）以悬浮物的形式加入可燃剂中。例如，有人对悬浮有铝粉的汽油混合物（化学计算比）提出了下述燃烧反应式[57]：

$$C_7H_{16} + 2Al + 12\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 7CO_2 + 8H_2O + Al_2O_3$$

此混合物的燃烧热约为2545千卡/公斤或约2763千卡/升[57]。

值得提请人们注意，由于铝粉总是含有一定量的氧化铝（可高至11%），因此实际的燃烧热比理论计算值低[57]。

在火箭发动机燃料中加入铍在理论上具有意义。例如，化学计算比的脂烷烃与硝酸的混合物的燃烧热为1440千卡/公斤，而含7.2%和10.0%铍的同样混合物的燃烧热分别为2130千卡/公斤和2480千卡/公斤。

2-6-2 硼、硅和铍的化合物

往液体燃料中加入金属粉，难于得到均匀的悬浮液，因此有人提出了另一种方法，即采用有机金属化合物和有机非金属化合物或氢化物。这类化合物可以是硼与氢、硼与氢和氮、硅与氢、硅与氢和氮的化合物，它们主要是吸热化合物或微放热化合物。

文献〔51〕报导了这类化合物中最典型的代表的下述性能（表71）。

表 71

名　称	分子式	熔　点 (℃)	沸　点 (℃)	生成热($-\Delta H$) (千卡/克分子)	比　重
戊硼烷	B_5H_9	50❶	60❶	0❶	0.64❶
乙硼胺	B_2H_7N	-66	76	-10❶	0.70❶
丙硅烷	Si_3H_8	-117	53	-20❶	0.88❶
三甲硅胺	$(SiH_3)_3N$	-106	52	-10❶	0.895
二乙基铍	$Be(C_2H_5)_2$	12	200❶	-35❶	0.60❶

❶ 近似值。

值得注意的是硼烷与水按下述方式反应时，水的作用如同氧化剂：

$$B_4H_{10}+12H_2O\longrightarrow 4H_3BO_3+11H_2$$

2-6-3 有机金属化合物

往燃料中加入有机金属化合物（如乙基锂、三甲基铝、三乙基铝等）的实验，也正在进行。这类有机金属化合物与空气中的氧或氧化剂（推进剂的组份）接触时即能燃烧，因此它们能做为推进剂的重要组份。同时，这类化合物燃烧时放出大量的热，因此它们也可用来增加推进剂燃烧时所放出的能量。

2-6-4 氟及其衍生物

晚近，人们认为有可能采用氟做为氧化剂，氟与肼反应产生的理论比冲特别高，为298秒。

氟与氢反应产生的比冲为352秒，而氧与氢反应产生的比冲较此值略低，为342秒。

但是应当考虑到，采用液态氟是有重大的缺点的。液态氟的沸点很低，为-187℃。为了防止腐蚀，需采用特种镍合金钢制造的容器，且该容器还应具有用液态氮（沸点-199.5℃）冷却的夹套。

由于液态氢的沸点非常低（-253℃），所以采用它做为可燃剂也特别困难。

除了氟本身外，也有人推荐采用氟化物。将三氟化氯（ClF_3）用于火箭发动机是最有希望的，三氟化氯的沸点为12℃，密度为1.77克/厘米^{3}❷，比重为1.85❷，生成热$-\Delta H_f=41.0$千卡/克分子。三氟化氯系在铜或镍反应器中，于氮气中及280℃下，以氟与氯作用制得。

第二次世界大战中，德国生产三氟化氯做为纵火剂。另一种氟化物（三氟化氮），只在理论上有意义，但制造困难。

❷❷ 原文如此，未对测定比重及密度的条件做何说明。——译者注

一氧化二氟也是值得注意的，它是气体，在－144.8℃时液化，是一个弱吸热化合物，其生成热$-\Delta H_f=-9.2$千卡/克分子[58]。

还有另一个很有价值的化合物是氯酸氟（$ClO_3\cdot F$），它已在第Ⅱ卷中阐述过。氯酸氟以安定性高著称，它对常用的材料无腐蚀性，能与易氧化的有机化合物激烈反应。

氯酸氟能与肼反应。在火箭发动机中，氯酸氟与肼的混合物产生的比冲为270秒。

根据文献[59～61]的数据，氯酸氟的物理性能如下：

熔点	－146℃(－146±2℃)
沸点	－47.5±0.5℃(－46.8℃)
蒸汽压	$\log_{10}P$(毫米)$=18.90112-1443.467/T$ $-4.09566\log_{10}T$(－120℃～－40℃时)
	$\log_{10}P$(大气压)$=4.46862-1010.81/T$(－40℃～＋95.15℃时)
汽化热	4.6千卡/克分子
液态密度	$2.266-1.603\times10^{-3}T-4.080\times10^{-6}T^2$克/毫升
临界温度	95.13℃
临界压力	53.0大气压
临界密度	0.637克/厘米^3
25℃时的生成热	$-\Delta H_f^0=5.12\pm0.68$千卡/克分子
液态比热	
－40℃时	0.229卡/克·℃
－10℃时	0.244卡/克·℃
＋50℃时	0.290卡/克·℃
$\frac{S_p}{S_v}$(24℃时)	1.12

2-6-5 含高氯酸的混合物

也有人推荐用高氯酸（$HClO_4$）做为火箭燃料的氧化剂。无水高氯酸为液体，20℃时的比重为1.767，凝固点为－112℃，它加热至9℃即分解，可在减压下蒸馏（在18毫米汞柱压力下于16℃时蒸馏，在50毫米汞柱下于30℃时蒸馏）。

高氯酸易生成下述水合物：

$HClO_4\cdot H_2O$(熔点50℃，$HClO_4$含量为84.8%，20℃时的比重为1.7756)

$HClO_4\cdot 2H_2O$(熔点－17.8℃，$HClO_4$含量为73.6%)

$2HClO_4\cdot 5H_2O$(熔点－29.8℃，$HClO_4$含量为69.1%)

α-$HClO_4\cdot 3H_2O$和β-$HClO_4\cdot 3H_2O$(熔点分别为－37℃和－43.2℃，$HClO_4$含量为65.0%)

$2HClO_4\cdot 7H_2O$(熔点－41.4℃，$HClO_4$含量61.5%)

有人认为高氯酸水合物（甚至水含量较低的水合物）也不适于用做火箭发动机燃料。

高氯酸的生成热$-\Delta H_f^0=11.1$千卡/克分子。

高氯酸按下式完全分解并放出热：

$$HClO_4 \longrightarrow \frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{2}Cl_2 + 1.75O_2 + 15.7\text{千卡}$$

每公斤的高氯酸分解放出158千卡热，这不足以使高氯酸爆炸，但在高氯酸中加入3%的有机物，可生成爆炸混合物。某些有机物(胺、不饱和化合物、植物纤维、木材、橡胶)与高氯酸接触时能着火。

有些人对高氯酸与易被氧化的物质的混合物的可燃性进行过广泛的研究[62]。大多数含60%高氯酸的混合物在密闭的空间内点燃时，燃烧能转变为爆轰。含70%高氯酸的混合物和某些含60%高氯酸的混合物，受到冲击时能发火。含60%高氯酸与木粉或棉花的混合物，可用6#雷管引爆，测得其爆速为3000米/秒。

日光的照射看来对含40～60%高氯酸的混合物没有影响。

文献[63，64]对三组份系统：高氯酸、醋酸酐和醋酸的爆炸性能进行了详细的研究。这类三元溶液在电抛光槽中广泛采用[65]。这类混合物的爆炸性质曾为人所注意[66]。事实上，曾经发生过多起电抛光液的爆炸事故，其中1947年在美国某工厂发生的事故是特别严重的。在这次事故中，200加仑含75%（体积百分数）高氯酸（浓度为72%）与25%(体积百分数）醋酸酐的溶液发生爆炸，17人死亡，150人受伤。

用热量计测得[67]，69%高氯酸与醋酸酐（在冰醋酸中）的混合热是20.6±1.8千卡/克分子，此值是醋酸酐水合热(34.8千卡/克分子）与69%高氯酸水合热（16.4千卡/克分子）之差：

$$2.5(CH_3CO)_2O + HClO_4 \cdot 2.5H_2O \longrightarrow 5CH_3COOH + HClO_4 + 18.5\text{千卡/克分子}$$

由66%（体积百分数）高氯酸（浓度72%）与34%（体积百分数）醋酸酐组成的化学计算比的混合物的威力最大，此混合物能按下式分解：

$$CH_3COOH + HClO_4 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O + HCl$$

此反应的计算热效应（约1250千卡/公斤）介于硝化甘油爆炸分解热与硝化棉爆炸分解热之间。此反应计算出的反应温度约2500°C。

有些人研究了62.7%的高氯酸（密度1.59）与100%醋酸酐的混合过程[63,64]，他们发现，激烈混合时不会引起爆炸，且与混合时的加料次序无关，但建议将高氯酸加入醋酸酐中，这样混合时危险性较小。

上述的高氯酸与醋酸酐的化学计算比的混合物对起爆药很敏感，能被小至0.6克的雷汞引爆，其爆轰速度（或者更确切的说是爆炸速度）是可变的，为1300～2000米/秒。爆速的可变性是液体炸药的一个典型性质。此混合物的铅铸扩张值为85（苦味酸为100)，即与二硝基苯（88）相同。

高氯酸与醋酸酐混合物的爆轰能力随其中醋酸酐含量的增加而降低，含高氯酸（浓度62.7%）少于57%（体积百分数）的混合物不能发生爆轰。

人们还测定了高氯酸与醋酸酐混合物的冲击感度，对于化学计算比的混合物，当落锤重1公斤，落高1.40米时，爆炸百分数为50%（实验时该混合物置金属皿中)。

高氯酸与醋酸酐的混合物难于用红热的金属丝或火焰点燃。只有醋酸酐含量极高的混合物能在沸点时点燃。混合物中高氯酸含量增大，点燃愈困难。化学计算比的混合物不燃烧。

用于金属抛光的溶液中加有细木屑时，在60°C时能被点燃。

某研究者曾将他的研究结果概括成图 85 所示的三角图[68]。图中（C）点表示化学计算比的混合物，（B）点表示使美国某工厂产生事故的混合物。大多数通常用于电抛光槽的混合物的组成都在发火区内，但在爆轰区外。（A）点代表这样一种混合物：由64% 的高氯酸带入的水，全部与醋酸酐反应生成醋酸。

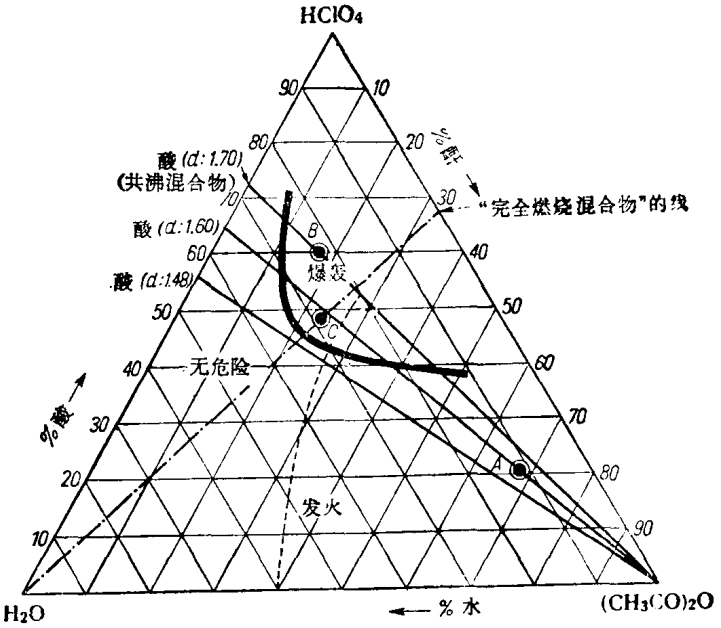


图85　高氯酸-醋酸酐-醋酸(和水)混合物的爆炸性能[68]

处理和贮存高氯酸要特别小心。

无水高氯酸绝对不能允许与易被氧化的有机物质（如醇类、木材、棉花、纸张、软木和大多数塑料）接触，否则将发生燃烧或爆炸，这是人们所熟知的。

无水高氯酸易于爆炸分解，甚至不含有机物质时也是如此。无水高氯酸在贮存时，由于生成分解产物而逐渐染色，甚至发暗，这时，无水高氯酸可能发生自发性爆炸。已经变为琥珀色（或暗色）的无水高氯酸，应立即用水冲稀并废弃。

含水高氯酸也可能着火或爆炸[68]。

高氯酸与金属接触时，必须十分小心，例如，已有人报导过[69]，钢铁质点的催化作用能降低高氯酸蒸汽与氢混合物发生爆炸的温度。

2-6-6　自由原子或自由基的反应

增加火箭燃料能量的另一个途径，在于寻求这样一种可能性，即令可燃剂（如氢）与氧化剂（如氧）在燃烧的瞬间，以原子形式（H、O），而不是以分子形式（H_2、O_2）参与，因为原子反应比分子反应的热效应大。这个方法目前还没有实际意义，因为产生足够浓度的自由原子的方法及贮存它们的方法还不知道。

§2-7　总　　括

在已发表的文献[70，24]中，引用了各种混合物（正在采用的和预期将要采用的）的下述比冲值（表72）。

表 72

组份		氧化剂与可燃剂之比值	比重	比冲（秒）	备注
氧化剂	可燃剂				
100%硝酸	松节油	4.4	—	221	
发烟硝酸(FNA)	乙醇	2.5	—	219	
FNA	苯胺	3.0	—	221	
FNA	氨	2.2	—	225	
FNA	JP-4	—	—	225	
99%过氧化氢	乙醇	4.0	—	230	
99%过氧化氢	JP-4	6.5	—	233	
99%过氧化氢	肼	—	—	245	最通用的燃料
液氧(LOX)	乙醇	1.5	0.97	242	
LOX	JP-4	2.2	1.02	248	
LOX	松节油	2.2	—	249	
LOX	氨	1.3	—	250	
过氧化氢	硝基甲烷	—	—	227	
N_2O_4	肼	—	—	249	
N_2O_4	氢	11.5	0.565	279	
FNA	氢	12.6	0.60	298	
LOX	氢	2.9	0.23	345	
70%LOX 30%臭氧	JP-4	2.3	—	253	
100%臭氧	JP-4	1.9	—	266	
100%臭氧	氨	1.13	—	267	
100%臭氧	肼	0.63	—	277	
氟	JP-4	2.6	—	265	
氟	氨	2.6	—	288	所谓"Zip-燃料"（美国的高能燃料）
氟	乙硼烷	5.0	—	291	
氟	甲醇	2.37	—	296	
氟	肼	1.98	—	298	
氟	氢	4.5	—	352	
氟	氢	9.4	0.46	371	
100%臭氧	氢	3.2	—	369	
100%臭氧	氢	2.65	0.23	373	

晚近发表的一篇文献〔71〕提出采用以一氧化二氟做为氧化剂的混合物。此氧化剂与氢的混合物的比冲 I_s 约高达 400 秒。一氧化二氟与不对称二甲基肼的混合物的理论比冲约为 330 秒。

采用氯酸氟（卷Ⅱ）和四氟肼做氧化剂也能得到高的比冲值。

在选择燃料组份时，应尽力使该燃料有可能产生最佳的工作条件，具有下述特征的燃料能获得最佳的工作条件：

① 最高的反应温度

② 最小的分子量（对燃烧产物而言）●

③ 最低的 $\frac{S_p}{S_v}$ 比● （对燃烧产物而言）●

文献〔72〕引用了下述三个产生最佳工作条件的混合物的例子。

① 产生最高温度的混合物：

$C_2N_2+O_3$（氰＋臭氧）

火焰温度约5240°C

$I_s=270$秒

② 给出最小分子量的混合物：

H_2+F_2（氢＋氟）

分子量 8.9

$I_s=373$秒

③ 产生最低$\frac{S_p}{S_v}$比的混合物：

H_2O_2＋汽油

$\frac{S_p}{S_v}=1.20$

$I_s=248$秒

采用自由基和自由原子的反应能产生高得多的比冲值（见表73）。

表73 氢与自由基的反应

反应物		分子比 H_2/R	比冲（秒）
氢	自由基 R		
H_2	NH	2.8	410
H_2	BH	2.2	420
H_2	CH	5.0	492
H_2	H	0.5	1040
H	H	—	1280

采用非化学反应，例如采用以接近光速进入电场的离子和电子做为燃料，理论上能得到更高的比冲值。再一个提高比冲的方法是基于采用具有光速的光子流。

有人引用过表 74 所列的比冲值〔53〕。

表 74

燃料	比冲（秒）
化学燃料	400
自由原子和自由基	1200
离子和电子（核反应器产生）	10^6
光子（由太阳辐射所产生）	10^{10}

● 即定压比热（S_p）与定容比热（S_v）之比，俗称比热比。——译者注

● “对燃烧产物而言”这一注解系译者所加。——译者注

§2-8 附　注

表73和表74所列的大多数推进剂，只是提出来做为发展方向或将来采用的意见。在这些推进剂中，有些可能需要一些以实验室规模制造的组元，另一些则可能需要一些对其性能和制造方法尚不完全知道的组元。

这就是目前采用的液体推进剂的数目很有限的原因。

目前采用的液体推进剂可分成可贮存推进剂和低温推进剂二类[71]。

1. 可贮存液体推进剂

它们在正常的、环境工作条件（中等温度、常压）下是液体，其贮存和处理可以认为是安全的。可贮存液体推进剂在环境温度下不应有过高的蒸汽压。主要的可贮存推进剂系以四氧化二氮为氧化剂，50/50的肼-不对称二甲基肼（UDMH）的混合物为可燃剂[71]。四氧化二氮和不对称二甲基肼的混合物是正在采用的另一个可贮存推进剂。

2. 低温液体推进剂

这种液体推进剂需要很多附加设备（如液化装置）。目前最常用的低温推进剂是液氧-RP-1(RP-1是火箭石油No.1，一种煤油馏分的烃类可燃剂)。能量较高的推进剂：液氢-液氧也被逐渐采用。

据有些人预测[78]，1961年后可能采用的液体火箭推进剂有：

可贮存液体推进剂：氯酸氟和肼（$I_s=268$）。

低温液体推进剂：液氟和肼（$I_s=316$）及液氧和液氢（$I_s=364$）。

参 考 文 献

1. SPRENGEL, Brit. Pat. 921, 2424, 2642 (1871); *J. Chem. Soc.* **26**, 796 (1873).
2. E. TURPIN, Fr. Pat. 146497 (1881); 147676 (1882); Ger. Pat. 26936 (1882).
3. K. OLSZEWSKI and S. WRÓBLEWSKI, *Wied. Ann.* [2], **20**, 243 (1883).
4. C. LINDE, Ger. Pat. 88824 (1895).
5. C. LINDE, *Sitzungsber. Münch. Akad. Wissenschaft.* 65 (1897).
6. H. KAST and P. GÜNTHER, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **14**, 81 (1919).
7. P. PASCAL, *Explosifs, poudres, gaz de combat*, Hermann, Paris, 1925.
8. HELLHOFF, Ger. Pat. 12122 (1880); 17822 (1881).
9. M. A. COOK, D. A. PACK and W. A. GAY, *VIIth Symposium on Combustion*, p. 702, Butterworth, London, 1958.
10. L. MÉDARD and R. SARTORIUS, *Mém. poudres* **32**, 179 (1950).
11. L. ANDRUSSOW, *Chimie et industrie* **86**, 542 (1961).
12. R. LEVY, *Chimie et industrie* **57**, 221 (1947).
13. R. B. CANRIGHT, *Ind. Eng. Chem.* **49**, 1345 (1957).
14. R. GROLLIER-BARON and G. WESSELS, *Mém. poudres* 36. 285 (1954).
15. W. I. FEDOSYEV and G. B. SINYARYEV, *Vvedenye v raketnuyu tekhniku*, Oborongiz, Moskva, 1956.
16. M. BARRÈRE and A. MOUTET, *Vth Symposium on Combustion*, p. 170, Reinhold, New York, 1955.
17. M. KILPATRICK and L. L. BAKER, JR., *Vth Symposium on Combustion*, p. 196, Reinhold, New York, 1955.
18. F. MCCULLOUGH, JR. and H. P. JENKINS, JR., *Vth Symposium on Combustion*, p. 181, Reinhold, New York, 1955.

19. B. LEWIS, R. N. PEASE and H. S. TAYLOR, *Combustion Processes* (Vol. II of High-Speed Aerodynamics and Jet Propulsion), Princeton University Press, Princeton, N.Y., 1956.
20. D. ALTMAN and S. S. PENNER, *Combustion of Liquid Propellants*, Princeton University Press, Princeton, N.Y., 1956.
21. M. L. J. BERNARD, *Vth Symposium on Combustion*, p. 217, Reinhold, New York, 1955.
22. F. BELLINGER, H. FRIEDMAN, W. BAUER, J. EASTES and W. BULL, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 1320 (1948).
23. C. W. TAIT, A. E. WHITTAKER and H. WILLIAMS, *J. Am. Rocket Soc.* 83 (1951).
24. W. S. WOOD, *Chemistry & Industry* **1959**, 136.
25. J. G. TSCHINKEL, *Ind. Eng. Chem.* **48**, 732 (1956).
26. J. A. HANNUM, U.S. Pat. 2537526, 2538516 (1951).
27. H. BEHRENS, *Z. Elektrochem.* **55**, 425 (1951).
28. R. SCHWOB, *Mém. poudres* **32**, 153 (1950).
29. N. S. DAVIS, JR. and J. H. KEEFE, JR., *Ind. Eng. Chem.* **48**, 745 (1956).
30. YA. M. PAUSHKIN, *Khimicheskii Sostav i Svoistva Reaktivnykh Topliv*, Akad. Nauk SSSR, Moskva, 1958.
31. E. S. SHANLEY and F. P. GREENSPAN, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 1536 (1947).
32. W. LEY, *Rockets, Missiles and Space Travel*, Viking Press, New York, 1954.
33. e.g. B. E. BAKER and C. OUELLET, *Can. J. Research*, **23 B**, 167 (1945); P. A. GIGUÈRE, *Can. J. Research*, **25 B**, 135 (1947); R. G. MCKENZIE and M. RITCHIE, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) **A 185**, 207 (1946); C. N. SATTERFIELD and T. W. STEIN, *Ind. Eng. Chem.* **49**, 1173 (1957).
34. R. R. BALDWIN and L. MAYOR, *VIIth Symposium on Combustion*, p. 8, Butterworth, London, 1958; *Trans. Faraday Soc.* **60**, 80, 103 (1960).
35. R. R. BALDWIN and D. BRATTAN, *VIIIth Symposium on Combustion*, p. 110, Williams & Wilkins, Baltimore, 1962.
36. P. A. GIGUÈRE and I. D. LIU, *Can. Chem. J.* **35**, 283 (1957).
37. W. FORST, *Can. Chem. J.* **36**, 1308 (1958).
38. D. E. HOARE, J. B. PROTHERO and A. D. WALSH, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 548 (1959).
39. W. C. SCHUMB, C. N. SATTERFIELD and R. L. WENTWORTH, *Hydrogen Peroxide*, Reinhold, New York, 1956.
40. P. WALDEN and H. HILGERT, *Z. physik. Chem.* **165 A**, 241 (1933).
41. V. I. SEMISHIN, *Zh. obshch. khim.* **8**, 654 (1938).
42. V. C. BUSHNELL, A. M. HUGHES and E. C. GILBERT, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2142 (1937); A. M. HUGHES, R. J. CARRUCCINI and E. C. GILBERT, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2639 (1939).
43. W. A. ROTH, *Z. Elektrochem.* **50**, 111 (1944).
44. J. C. ELGIN and H. S. TAYLOR, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2059 (1929).
45. P. J. ASKEY, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 970 (1930).
46. C. H. BAMFORD, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 1239 (1939).
47. R. R. WENNER and A. O. BECKMANN, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2787 (1932).
48. SCOTT, JONES and B. LEWIS, U.S. Bureau of Mines Report 4460, Washington, 1949.
49. M. RACIBORSKI, *Bull. Acad. Polon. Sci., Cracovie* 733 (1906); *J. Chem. Soc.* (*Abstracts*) **92**, 384 (1907).
50. L. F. AUDRIETH and B. S. OGG, *The Chemistry of Hydrazine*, J. Wiley, New York, 1951.
51. A. S. GORDON, *IIIrd Symposium on Combustion*, p. 493, Williams & Wilkins, Baltimore, 1948.
52. MCLARREN, *Automotive and Aviation Ind.* **95**, 20, 76 (1946).
53. F. A. WARREN, *Rocket Propellants*, Reinhold, New York, 1958.
54. G. M. PLATZ and C. K. HERSH, *Ind. Eng. Chem.* **48**, 742 (1956).
55. J. GLASSMAN and J. SCOTT, *Jet Propulsion* **24**, 386 (1954).
56. E. KRUSKA, *Z. VDI* **27**, 65, 271 (1955).
57. A. STETTBACHER, *Explosivstoffe* **4**, 25 (1956).
58. *Fluorine Chemistry*, Ed. J. H. SIMONS, Academic Press, Vol. I, 1950; Vol. II, 1954.
59. A. ENGELBRECHT and H. ATZWANGER, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **2**, 348 (1956).
60. R. L. JARRY, *J. Phys. Chem.* **61**, 498 (1957).
61. *Chemical Processing* **21**, 87 (1958).
62. M. A. ELLIOTT and F. W. BROWN, U.S. Bureau of Mines Report 4196, Washington, 1948.
63. P. A. JACQUET, *Metal Finishing* **47**, 62 (1949).
64. L. MÉDARD, P. A. JACQUET and R. SARTORIUS, *Rev. met.* 46, 549 (1949); L. MÉDARD and R. SARTORIUS, *Mém. poudres* **32**, 179 (1950).
65. P. A. JACQUET, *Compt. rend.* **205**, 1232 (1937).
66. M. E. MERCHANT, *Metal Progress* **37**, 559 (1940).
67. E. KAHANE, *Compt. rend.* **227**, 841 (1948).

68. J. C. SCHUMACHER, *Perchlorates*, Reinhold, New York, 1960.
69. W. DIETZ, *Angew. Chem.* 52, 616 (1939).
70. A. LATHAM, D. C. BOWERSOCK and B. M. BAILEY, *Chemical & Engineering News* 37, No. 31, 60 (1959).
71. U. S. in Space, *Chemical & Engineering News* 41, Sept. 23, 98; Sept. 30, 70 (1963).
72. J. F. TORMEY, *Ind. Eng. Chem.* 49, 1339 (1957).
73. S. H. DOLE and M. A. MARGOLIS, in *The Chemistry of Propellants*, p. 1, Ed. S. S. PENNER and J. DUCARME, Pergamon Press, Oxford, 1960.

第三章 黑 火 药

§3-1 历 史 沿 革

黑火药是所有现代炸药的前身，它是硝酸钾（硝石）、硫黄和木炭的混合物。黑火药的起源已不很清楚，它的历史可追溯到很久以前。根据许多历史记载，特别是文献〔1〕的记载，在公元前数世纪，中国人已发明了黑火药。它的制造秘密从中国传到中亚细亚，并约在十三世纪中叶又由阿拉伯人传到欧洲。

在七世纪，含硝石的可燃混合物已是众所周知的了，例如有名的希腊火(Greek fire)，在668年，希腊人用它烧毁了包围君士坦丁堡的阿拉伯舰队。制造希腊火的秘密，可能是由希腊的一位建筑师提出，又传到拜占庭首都的。在716年和718年，曾多次用此武器打败了阿拉伯舰队。希腊火的秘密从来没有全部公开过，但据一些中古时期的手稿泄露，它是黑火药组份（例如硝石和硫黄）与沥青的混合物。显然，这不是黑火药，而是类似于黑火药的混合物。当时用弓炮投掷希腊火这一点是无疑的，但不可能以火器(firearms)● 用发射药发射燃烧弹。

同样，在围攻西班牙的尼布拉（Niebla）（1257年）的记述中，曾提到回教徒投掷的一些产生轰鸣和闪光的弹丸。这些弹丸很可能装有类似黑火药的混合物。在列格尼卡(Legnica)战争（1241年）时，鞑靼人使用了另一种武器，所谓中国龙喷火器（Chinese dragon belching fire)；这大概是一种用于燃烧弹的类似火箭的发射装置。

有人由阿拉伯文翻译了一本名为 "*Liber ignium*" 的书，该书出版于1300年左右，书中对一种称为 "飞行火"（"flying fire"）的可燃混合物的组成有相当全面的说明：

树脂	1份
硫黄	1份
硝石	2份

将上述混合物与亚麻仁油捏合，再装入一块带空心的木块中，这样合起来就构成一枚燃烧弹。

中世纪有人在他们的著作中记载了黑火药的组成和制造原理。

在手稿 "De Mirabilibus Mundi" 中，载有关于黑火药的论述。

早在1249年，在手稿 "De Secretis" 和 "Opus Tertium" 中就叙述了黑火药，并给出它的组成如下：

硝石	41份
木炭	29.5份
硫黄	29.5份

直到发明了火器，黑火药的制造和使用才真正开始发展。火器的发明不能肯定地归功于个别的人。早在1320年所写的一些阿拉伯手稿中就提到了借火药装药发射弹丸的枪管。

● 火器是指早期的火枪和火炮。——译者注

据知道，1326年威尼斯共和国制定了火器。1331年，在西班牙的阿里坎特（Alicante）包围战中，摩尔人（Moors）使用了大炮。在1346年的克里希（Crécy）战争中，英国和法国双方都广泛地使用了大炮。波兰在1347年首先提到使用火药和火器。以后，在1410年的格伦沃尔德（Grunwald）战争中，波兰人使用了大炮。在俄国，火药和火器出现于十四世纪末期，最早的记载见于1382年和1389年的编年史中。

在欧洲，最早制造黑火药的一些工场很可能是建立在奥格斯伯格(Augsburg)(1340)、斯潘道（Spandau）(1344）和列格尼卡（Legnica）(1348)。

十四世纪时所使用的黑药组成为：

硝石	67份
木炭	16.5份
硫黄	16.5份

最近出版了一本研究希腊火和黑火药历史的书[2]。该书全面引证了原始文献，是这方面最有权威和内容很广泛的著作。

黑火药也用作猛炸药。根据文献〔3〕，黑火药首先是应用于土木工程中，在1548年和1572年间用来清除和疏浚尼曼（Niemen）河床。1627年，在匈牙利，有人将黑火药用于矿山，用来爆破硬煤。

最早发表的关于黑火药用于采矿的文章，发表于1665年的文献〔4〕中。该文的题目是“破碎最硬岩石的容易和快速的方法”。据上述文章称，这种方法是法国发明的。

文献〔5〕报导，在1696年，黑火药在瑞士用来加宽道路。

从那时开始，炸药已普遍的用于各种不同的工程作业，如采矿、筑路、筑坝、地面改善等。

根据资料〔6〕，目前黑火药应用在以下几方面：

①用来装填延期引信中的延期药盘；

②在榴霰弹制造中用来点燃发射子弹的装药；

③作为燃烧弹和照明弹的爆破装药；

④用于制造延期药柱和传爆药；

⑤用于制造底火中的点火药柱；

⑥用于制造无烟药和烟火剂装药的点火药；

⑦用于制造安全导火索，这种导火索的芯药是黑火药。

此外，黑火药还用于猎枪弹中（虽然实际采用在逐渐减少），用于露天采煤和无甲烷的矿中爆破。

曾有人[7]提出，用炸药制造人造雨。将含15克黑火药和1.5%碘化银的装药用气球送入云中，并用延期引信在云中将其爆炸，这样就能以释放的碘化银颗粒作为核心，而使雨云中的水蒸汽在此核心上凝结，即成雨滴落下。

含碘化银的黑火药是用碘化钾银的丙酮溶液饱和黑火药，然后将其干燥制得。所用溶液是将15克碘化钾和50克碘化银溶于200克丙酮中制成。

在英国，用黑火药来试验酒精。在试验时，把酒精倒在一小堆标准黑药上，然后用火柴引燃。如果该混合物在燃烧时带爆炸，则酒精是标准以上的；如果不燃烧或难燃烧，则

酒精是标准以下的；如果燃烧稍带爆炸，则是合格酒精，即含量（重量%）为49%的酒精[8]。

§3-2 黑火药的组成和种类

目前，最普遍使用的黑火药由如下成分组成：

硝酸钾	75%
木炭	15%
硫黄	10%

其中应特别提到的是木炭。这里，木炭是一种具有可变性质而不是具有特定性质的化学药品。因此，根据制备木炭的方法便可以得到具有各种不同特性的火药。

早在1848年，这点就引起了人们[9]的注意，例如在曲颈甑中采用不同的碳化温度，可制备出不同类型的木炭（表75）。

表75 碳化温度对木炭化学组份的影响

碳化温度 (℃)	木炭的颜色	得率 (%)	木炭的组份 (%)		
			C	H	O+N
280～300	棕色	34	73.2	4.3	21.9
350～400	黑色	28～31	77～81		
1000	黑色	18	82.0	2.3	14.1
1250	黑色	18	88.1	1.4	9.3

据发现，木材的碳化温度与制得木炭的发火温度直接有关（表76）。

表76 木炭的发火温度与木材碳化温度的关系

碳化温度 (℃)	木炭的发火温度 (℃)
260～280	340～360
290～350	360～370
432	约400
1000～1500	600～800

木炭的发火温度显著地影响着黑火药的发火点。含“褐色”、红色或棕色木炭的黑火药是最易点火的。然而，较强烈碳化的黑色木炭的燃烧热高于棕色木炭的燃烧热。因此，含黑色木炭的火药威力是较大的。

强烈碳化的（黑色）木炭是不太吸湿的，因此，由它制得的火药也是不太吸湿的。

木炭的发火温度和点火的难易不仅受碳化方法的影响，而且还受所用木材类型的影响。轻质的、多孔的木材可得到较易点火的木炭。

在现代，不少人[10,11]研究了木炭的类型对火药燃烧的影响。

人们曾进行过许多关于木炭化学结构的研究。在研究煤的结构时，通常会对木炭的化学性质与煤的化学性质进行比较。

早在1869年，为了对各种煤进行分类，有人[12]用氧化剂（例如：硝酸、氯酸钾等）将这些煤处理，结果得到了许多有机酸。

后来，还有人[13]在氯酸钾存在下，用发烟硝酸处理木炭，得到约20%（重量）得率的苯六酸。最后，有些人[14]进行了非常重要的实验：他们用硝酸将木炭的氧化产物转化成钡盐，然后用加氢氧化钡蒸馏的方法又使钡盐脱羧。他们发现，在这些产物中存在有苯、

萘和芴。萘和芴的存在最好地直接证明了在木炭中存在有芳香稠环。在硫酸氢钾存在下用硝酸氧化木炭时，又有人[15]得到苯均四酸。苯均四酸的存在可看作木炭中存在有芳香稠环的间接证明，而芳香稠环是木炭化学结构的一个主要组成部分。然而，有些作者对这种观点提出了异议。有人[16,17]进行了下述实验：在300℃下用硫酸处理木炭，得到得率为1～2%的苯均四酸。后来，他们在汞存在下进行反应，使得率增到6～7%；但他们并不承认这一点足以证明木炭中有十分稠的芳香环存在，因为他们在类似条件下，用硫酸加热如纤维素一类的脂肪族化合物时，也制得了多羧基芳香酸。然而，这种见解是难以相信的，因为在硫酸处理过程中，在碳化时即可能已生成了芳香环。

近来，某研究者[18]广泛地研究了各种类型煤（包括木炭）的氧化。他研究了各种氧化剂（例如在碱性介质中的高锰酸钾和硝酸）的作用。当氧化在1000℃下由纤维素碳化所得的木炭时，产生得率为25%（重量）的苯六酸。

在类似的氧化条件下，由芴得到约45%得率的苯六酸，而由六乙基苯几乎只得到二氧化碳，而没有得到苯六酸。上述的实验指出，在木炭中存在有芳香稠环。有些人[19]进行的红外光谱分析确证了木炭的这种结构。这些研究者研究了在200～575℃温度下纤维素和木质素热分解产物的红外吸收光谱。他们指出，将纤维素加热到300℃以上，纤维素的脂肪族结构断裂，由芳香稠环取而代之。因此，醇基的谱带(3300厘米$^{-1}$)●（受氢键限制）随着温度的上升而变弱，达370℃以上时便消失。1640厘米$^{-1}$的谱带（从含有纤维素的水中得到的）随着温度的上升而变弱，达245℃以上时便消失。

实验证明，纤维素有许多缩醛谱带（1155，1105和1025厘米$^{-1}$），当试样加热到较高的温度（370℃或370℃以上）时，这些谱带便消失。同样，碳和羟基之间的C—O键的谱带特性随着纤维素的热分解而变弱，并在温度370℃以上时消失。

在加热到300℃以上的试样中，出现芳香族的特征谱带。例如：1600～1570厘米$^{-1}$的谱带（芳香环振动）。在400℃以上，谱带出现在870和800厘米$^{-1}$处，这是稠环芳香族中C—H振动的特性。

纤维素加热到各种不同温度时所发生的变化示于图86中。图上面的曲线为在高温下（500℃以上）碳化的纤维素的曲线，它与无烟煤，甚至石墨的曲线很相似。

表示木质素分解的图与图86是类似的，其不同之处是：在约350℃的温度下变化不太明显，因为木质素本身在它的分子中含有芳香环。350℃以上时，木质素分子的脂肪族部分的特征谱带（即醇和苯酚基的频率为3300～3200厘米$^{-1}$的谱带，苯酚的C—O频率为1265厘米$^{-1}$的谱带，醇和醚的C—O频率为1140，1075和1030厘米$^{-1}$的谱带消失。其中，碳化最强烈的木炭的曲线一般形状也与无烟煤和石墨的特征曲线相近。

按照黑火药的用途，实际上将其分为两类：

Ⅰ——用于装填导火索的黑火药；

Ⅱ——用作爆破炸药的黑火药。

两类黑火药的化学组成差别是不大的，主要在于它们的燃速不同。第Ⅱ种类型火药的燃速应尽可能高，这可通过采用密度尽可能低的火药颗粒来达到。

● 此数值为谱带的频率值。——译者注

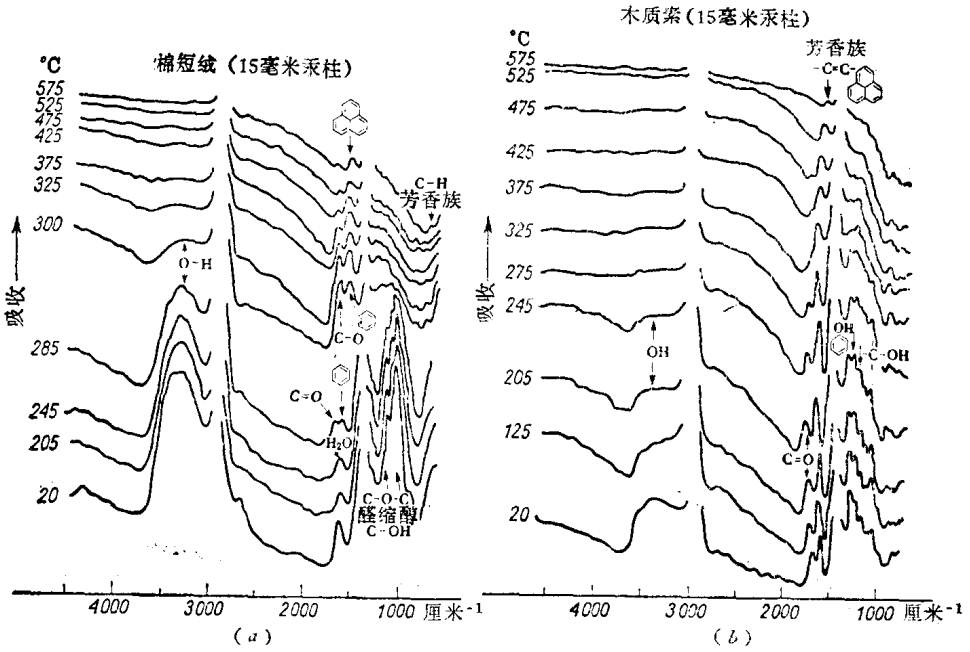


图86　纤维素（*a*）和木质素（*b*）的热分解[19]

火药的类型也因其颗粒大小而不同。用于轻武器的火药制成小颗粒的，炮用火药的颗粒则大得多。例如猎枪药（参见表 79），在法国被制成颗粒大小不同的几种药。No. 0 火药的颗粒最大，No. 4 火药的颗粒最小。火药颗粒的大小是按每克药的颗粒数来分类的。

No. 0　　每克 650～950 粒

No. 1　　每克 2000～3000 粒

No. 2　　每克 4000～6000 粒

No. 3　　每克 8000～10000 粒

No. 4　　每克 20000～30000 粒

爆破药是密度约为 1.8 的药粒，或是压成密度 1.35～1.50 的圆柱形，且中央有孔的药柱。爆破药必须激烈地燃烧，以便得到一种尽可能接近爆轰的效应。它的点火或者用安全导火索，或者用导爆索。后者的爆炸作用较强，并可采用某火药公司[20]所使用的“赫尔苛（Herco）爆破法”加强这种爆炸作用。在此方法中，插入药柱中心孔的导爆索通过全部装药作为起爆剂。

矿用火药的组成见表 77 和表 78。

含硝酸钠的混合物（表 78）比含硝酸钾混合物能产生更多的热和更大的气体体积，因而前者较后者略为猛烈，但较难点火，且燃烧得较慢。

表77　爆破药的组成

名称	组成（%）			
	硝酸钾	硫黄	木炭	$(NH_4)_2SO_4$ 和 $CuSO_4$
强爆破药（法国球珠状或颗粒状“火药”）	75	10	15	—
缓性爆破药（法国球珠状或颗粒状“火药”）	40	30	30	—
No.1爆破药（德国和波兰，1924）	73～77	8～15	10～15	—
含 2.5～3.5%石蜡的No.1 Bobbinite（英国）	62～65	1.5～2.5	17～19.5	13～17
含7～9%淀粉的No.2 Bobbinite（英国）	63～66	1.5～2.5	18.5～20.5	—

表78 含硝酸钠爆破药的组成

名称	组成 (%)			
	$NaNO_3$	KNO_3(代替$NaNO_3$)	硫黄	木炭
No.1爆破黑药(德国和波兰，1924)	70～75	达25	9～15	10～16
美国爆破药❶	70～74	—	11～13	15～17
Petroclastite或Haloclastite，No.3爆破黑药	71～76	达5	9～11	15～19(煤焦沥青)
No.2爆破黑药	70～75	达5	9～15	10～16(褐煤)

❶ 美国的爆破药系按照用石墨光泽过的药粒的尺寸大小区分的：CCC（直径约14毫米），CC，C，F，FF，FFF，FFFF(直径为 1～2毫米)。

文献〔21〕介绍的，类似于早期提出的[22,23]混合物也是值得注意的。这些混合物由65～70%硝酸钠与30～35%苯磺酸钠或甲酚磺酸钠或二甲苯磺酸钠等组成。这种类型的混合物称为拉希特火药（Raschit Powder）或白色火药（White Powder），曾在开矿中长期使用。发明者宣称这种混合物的优点在于它们制造的安全。它们的制备方法是将上述各成分的水溶液蒸干。1912年，在上西利西亚也制造了类似的混合物[24]，该混合物由硝酸钠或硝酸钾（约70%）和蒸干的亚硫酸盐水溶液（约30%）组成。

差不多同时，有人[25]介绍使用硝酸盐（主要是硝酸钠）与硝基苯酚磺酸盐（例如：一硝基苯酚磺酸盐和一硝基甲酚磺酸盐）或一硝基萘磺酸盐的混合物。他提议，采用25%上述磺酸盐的水溶液与75%硝酸钠混合。

法国军用黑火药组成参见表79。在许多情况下，虽然用途改变，但它们仍保留其传统的名称。

表79 军用火药的组成

名称	组成 (%)			药粒形状和尺寸
	硝酸钾	硫黄	木炭	
炮药	75	12.5	12.5	7～21毫米
猎枪药	78	10	12	0.1～1毫米
“标准药”❶	75	10	15	各种不同的
改进的炮药	78	3	19	棱状(见283页)
延期导火索药	75	10～12	13～15	颗粒0.3～0.6毫米 4000～7000粒/克

❶ 最常用于火器，例如作为步枪火药。

苏联军用黑火药的一般组成为：75%硝酸钾，15%木炭和10%硫黄。它们的等级按颗粒大小分类。No. 1炮药和枪药是大颗粒的，No. 2榴霰弹用药和枪药的颗粒较小，最细的是No. 3枪药。另外，在苏联用作点火药的无硫火药，系由80%硝酸钾和20%木炭组成。

小火箭（主要是海洋求救信号火箭）用黑火药的特点是它的木炭含量高，其组成为：

	德国火箭	美国火箭
硝酸钾	60%	59%
木炭	25%	31%
硫黄	15%	10%

§3-3 改进的黑火药

在无烟药发明之前，为了改进黑火药，人们进行了种种尝试，其中特别值得提及的一些实验是：制造无硫火药和硝酸铵火药（用硝酸铵代替硝酸钾），用氯酸钾代替硝酸钾，以及最后在火药中加入苦味酸钾或苦味酸铵代替木炭和硫，作为可燃（及爆炸）成分。

1. 无硫黑火药

曾有人[26]建议，在火药混合物中不用硫。他发现，80%硝酸钾和20%木炭的混合物比标准组成的黑火药，即含10%硫的黑火药略为猛烈。在他的建议下，无硫火药传到英国。这种由80%硝酸钾和20%木炭组成的火药，目前在英国和苏联用于供发射烟火剂的点火器中。

硝酸钾和木炭化学计算量的混合物含有87.1%硝酸钾和12.9%木炭，它的分解反应式在理论上可用下列方程式表示：

$$4KNO_3+5C\longrightarrow 2K_2CO_3+2N_2+3CO_2$$

在此反应中，放出779千卡/公斤的热，比容 V_0 达到240升/公斤，计算出的爆温为2700°C。对于由70%硝酸钾和30%木炭（无硫炮药SFG.12）组成的混合物，根据参考文献[27]，反应热为670±20千卡/公斤。

还有人[28]发现，用硒代替硫的混合物与黑火药很不相同，它燃烧缓慢，无实际用途。

2. 硝酸铵火药

人们制造硝酸铵火药（以前称为氨化火药）的目的是企图增加黑火药的威力。黑火药威力相当低的原因之一在于：爆炸时，它产生大量的固体物质，但是，所产生的气体体积却相当小。十九世纪中叶，在研究增加黑药气体产物体积的工作中，企图用硝酸铵代替硝酸钾。曾有人[29]观察到，硝酸铵和木炭混合物具有爆炸特性，加热到170°C时发生爆炸，这是该研究工作的出发点。

曾有人[30]制得了氨化火药，其组成如下：

硝酸钾	40～45%
硝酸铵	35～38%
木炭	14～22%

实验结果表明，上述氨化火药比黑火药有更大的爆炸力，且燃烧时烟较少。不久以后，这种药便应用于德国小口径海军炮上。其后，类似的火药还用于大口径海军炮，在用较小的装药量获得较大的初速方面，获得了很大的成功。这种称为Chilworth的特种火药在英国也获得了使用。

由硝酸铵和木炭制得的硝酸铵火药，在1890～1896年间也成功地用于奥地利海军炮中。然而，它有许多缺点，因为它难于点火，所得结果不稳定，并且非常容易吸湿。这就限制了它的使用，直至所有的国家不再应用它为止。

直到第一次世界大战，由于纤维素和硝化用酸不足，组成为

硝酸铵	85%
木炭	15%

的硝酸铵火药才又用于俄国和德国野战炮的装药中。在俄国，它称为SUD；而在德国，它称为硝酸铵火药。火药制成外径等于药筒内径的环形。

这时装药的主要的新特征是使用组合装药，即硝化纤维素火药和硝酸铵火药的组合装药，后者占整个装药的1/3（有时为1/2）。在这种组合装药中，硝化纤维素火药不仅起着发射装药的作用，而且部分地作为第二点火药（传火药），从而调节了硝酸铵火药的燃烧。因此，克服了硝酸铵火药的最大缺点，即点火和燃烧的困难。硝酸铵火药还具有烧蚀性轻、炮口焰弱的优点。硝酸铵火药使用专用的密闭药筒包装，以防止吸湿。

硝酸铵火药的重要缺点是，硝酸铵有几种比重不同的晶形，其中一个转变温度在+32℃，即刚高于室温或夏季温度（参见卷Ⅱ）。当硝酸铵火药的装药受热到此转变温度时，密度便降低，因而燃速增加，这是人们所不希望的。

在第一次世界大战期间，德国每月生产3000吨硝酸铵火药。

将近1934年，提出了许多组成近似于硝酸铵火药的混合物，即含硝酸铵和硝酸胍或硝基胍，并附加重铬酸铵的混合物的专利。在许多情况下，该类混合物加有胶化的硝化纤维素作为粘合剂。这些混合物的压缩装药具有低的燃速和低的热值，它们可以用于小型喷气发动机中。例如，在第二次世界大战期间，它们被用于鱼雷推进器和驱动某些发动机及各种机械装置。这些将在以后各节中叙及。

由于上述工作的结果，对某些火药成分的重要性和意义得出了一般性的结论。

业已确定，在含硝酸铵的混合物中添加高岭土，能提高压力的水准，在此压力下，燃烧稳定，有助于火药的均匀燃烧。

研究证明，加入硝酸胍比加入硝基胍为优，因为前者能使装药压成高密度。

实验证明，2，4-二硝基间苯二酚是这类混合物的一种重要成分，它能作为敏化剂，有助于该类混合物在低压下均匀燃烧。

混合物中加入石棉，可以增加火药混合物的燃烧表面；而加入少量五氧化二钒，则有利于促进混合物的均匀燃烧。

1949年左右，上述混合物的压装药开始用于多方面，例如，开动活塞式发动机，飞机用的涡轮起动器，柴油机用的起动发动机等。又如，为起动公共汽车发动机而设计的Williams和James发动机用的典型固体气体发生剂的装药系由下述压制药柱制成：10克硝酸胍加15% 2，4-二硝基间苯二酚，它的燃烧时间约为1秒[6]。

与上述类似的混合物曾用来起动Armstrong-Siddeley Sapphire涡轮喷气发动机的涡轮起动器，此时装药量为5磅，并从中心孔一边燃烧。燃烧时间为10秒，压力为750磅/吋^2。

1949～1950年，采用类似的组成的混合物，制成了重量为12克的和呈端面燃烧的药柱，用以起动2加仑的灭火器，其装药燃烧时间为1分钟。装药重量为1.3磅和燃烧时间为3分钟的装药，则是为34加仑灭火器设计的[6]。

另一种含重铬酸铵的硝酸铵火药也用来起动“Williams和James”活塞式发动机。

此火药的组成为：

硝酸铵	78.5%
硝酸钾	9.0%
草酸铵（无水的）	6.9%
重铬酸铵	5.6%
瓷土	0.7%

在压力为5550磅/吋²(370公斤/厘米²)下，将15磅装药逐次添药，压入一个内部绝缘的钢管中，以使它形成连续的固体药柱。这种装药用含有约0.32克（5喱）黑火药的电导火索点火。气体驱动发动机的时间约3分20秒。工作气体压力升到280磅/吋²。

对大型发动机，系在压力为12000磅/吋²下，将149磅装药压入17吋直径的容器中。在平均压力为530磅/吋²时，气体驱动发动机的工作时间为2分钟。

与上述相同组成的火药曾用来驱动旋转鼓风发动机。为此目的，将8磅装药压入内径为3.5吋带绝缘材料的钢管中。

用于起动发动机的另一种装药的组成为：

硝基胍	56.0%
硝酸胍	28.0%
铬酸铵	8.0%
二甲基二苯脲	4.0%
山毛榉木炭	4.0%

在压力6000磅/吋²(400公斤/厘米²)下，将8磅这种火药压制成装药，能在压力由100磅/吋²缓慢升至190磅/吋²的情况下，使“Williams和James”发动机运转3分20秒。离开装药管的气体温度为600°C，而在发动机入口处的气体温度为340°C。

另一种装药的组成为：

硝酸胍	94.5%
五氧化二钒	0.5%
氧化亚铜	5.0%

这种装药以约0.32克(5喱)黑火药点火剂和硝化纤维素-红色氧化铅-硅混合物点火。

更详细的资料可参见文献〔5〕。

有一种类似火药的混合物用作农药的分散剂，它是由硝酸铵、硝酸胍和硝基胍，并混有铬酸钾或铬酸铵组成的。这种混合物能缓慢地燃烧，放出的热量比较少。当它与农药等比例混合，燃烧时放出的烟即含有多量的农药。六六六（BHC）、DDT、对硫磷、偶氮苯等都可用这个方法分散[31]。

近来，含硝酸铵的混合物已被推荐用为火箭推进剂的材料（300页）。

3. 氯酸盐火药

氯酸钾的发现者[32]最先试图用氯酸钾代替硝酸钾，但没有获得成功。人们很快发现，氯酸钾、硫和木炭的混合物对冲击和摩擦特别敏感，所以制造它非常危险。从混合物中除去硫并不增加前者的安全性。因此，这种火药从来没有得到实际应用。

4. 苦味酸盐火药

1861年有人[33]提出，用硝酸钾与金属苦味酸盐（主要是苦味酸钾）的混合物代替普通的黑火药作为发射药。它在法国曾相当大量生产，并在1870～1871年普法战争期间使用。

黑火药和轻武器火药分别含有9～16%和约23%苦味酸钾。

1869年有人[34,35]提出用硝酸钾和苦味酸铵的混合物代替黑火药。

采用与制造黑火药实际相同的方法将上述混合物制成药粒，然后稍加磨光即可应用。

1881 年在法国鉴定时，将这种火药用于步枪和炮，获得良好的结果，其威力大大超过了黑火药。这种火药的组成如下：

苦味酸铵●	43%
硝酸钾	57%

这种新发射药是有希望的，但是，不久以后发明的硝化纤维素无烟药，便代替了含硝酸钾和类似盐类的所有混合火药（这类混合火药在爆炸时产生许多固体颗粒）。美国曾在一段时间内仍使用各种混合火药代替黑火药（主要用于猎枪），例如金粉火药(Gold Dust Powder)[36]（由 55%苦味酸铵、25%苦味酸钾和 20%重铬酸铵组成）即其中的一种。但时过不久，早在 19 世纪便不再使用这些混合火药了。

在第二次世界大战期间，英国和美国采用各种由苦味酸铵、硝酸钾或硝酸钠和粘合剂组成的苦味酸盐火药，作为小火箭的推进剂装药。这在专门叙述火箭推进剂的章节中将有更全面的报导。

§3-4 黑火药的燃烧理论

长期以来，人们就试图解释为什么硝酸钾、木炭和硫这三种非爆炸性的物质混合在一起，会形成一种爆炸性物质。特别不能理解的是：硝酸钾和木炭或硝酸钾和硫的二元混合物则是不爆炸的或爆炸性很弱的。由于这个问题涉及固相反应，因此更难以说明。

许多科学家，如笛卡儿 (Descartes, 1644)[37]、牛顿 (1705)、罗蒙诺索夫 (1750) 都力图说明黑火药燃烧时所发生的反应过程。以上科学家和以后的研究者试图分析黑火药的爆炸产物，并推导分解过程的方程式。

有人[38]发现，这些气体是由 52.6%CO_2，5%CO和 42.4% N_2 组成的。当火药的密度为 0.9 时，气体体积为装药体积的 450 倍。另一研究者[39]的试验结果与这些结果不符，此研究者测得的气体体积值非常低，为装药体积的 250 倍。

文献〔40〕报导，在炮膛内，黑火药按如下方程分解：

$$2KNO_3+S+3C=K_2S+N_2+3CO_2$$

如果黑药在空气中燃烧，则硫化钾氧化成硫酸钾。当黑火药缓慢燃烧时，燃烧产物除碳外，还包括硫化钾、硫酸钾、碳酸钾、氰化钾、硝酸钾和亚硝酸钾等成分。

文献〔41〕是一篇关于黑火药爆炸产物的组成和反应热的经典性论文。据测得，生成的气体量占装药量的 31%，含有约 50%CO_2，40%N_2，4%CO 和较少量（0.5～1.5%）的 H_2，O_2，H_2S；固体产物为碳酸钾、硫酸钾、硫代硫酸钾、硫化钾和硝酸钾与微量硫氰酸钾、硫和碳。产物中还发现有碳酸铵存在。

有些人[42,43,44]重复了上述研究，其中某研究者[44]的工作是有独创性的：他研究了手枪膛或炮膛中黑火药的爆炸固体产物的组成，并得到结论，即这些产物的组成取决于发射的条件，例如炮或手枪的口径。他还确定，爆炸时最初的固体产物为硫酸钾和碳酸钾，随后这些产物在过量碳的作用下被还原。

有人[45]广泛研究了黑火药在密闭空间内的爆炸产物。他们指出，产物的组成变化很大，依火药爆炸的条件而定。

● 这里原文为硝酸铵，按文意应为苦味酸铵。——译者注

根据一些人的研究，某研究者推导出黑火药分解的反应式如下[46]：

$$16KNO_3+6S+13C=5K_2SO_4+K_2S+6N_2+11CO_2$$

该研究者还进一步发展了黑火药爆炸的原始理论，为此，他进行了上述的大量实验。

对于火药的分解，他假定两种极限情况：

① K_2CO_3 为分解的主要产物，K_2SO_4 为副产物；

② K_2SO_4 为分解的主要产物，K_2CO_3 为副产物。

在第一种情况时，分解按照下列三个反应式进行：

$$2KNO_3+3C+S=K_2S+3CO_2+N_2 \quad (1)$$

$$2KNO_3+3C+S=K_2CO_3+CO_2+CO+N_2+S \quad (2)$$

$$2KNO_3+3C+S=K_2CO_3+1.5CO_2+0.5C+S+N_2 \quad (3)$$

所以，1/3 的火药按反应(1)分解，1/2 的火药按反应(2)分解，其余 1/6 的火药按反应(3)分解。

在第二种情况下，分解按四个反应式进行，即(1)、(3)、(4)和(5)，所以，1/3 的火药按反应(1)分解，1/2 的火药按反应(3)分解，1/8 的火药按反应(4)分解，其余的 1/24 的火药按反应(5)分解。

$$2KNO_3+3C+S=K_2SO_4+2CO+C+N_2 \quad (4)$$

$$2KNO_3+3C+S=K_2SO_4+CO_2+2C+N_2 \quad (5)$$

文献[47]的结论是，黑火药的燃烧是两段过程。第一阶段按照放热反应发生氧化反应：

$$10KNO_3+8C+3S=2K_2CO_3+3K_2SO_4+6CO_2+5N_2+979\text{ 千卡}$$

生成的产物然后按照如下吸热反应还原：

$$K_2SO_4+2C=K_2S+2CO_2-58\text{ 千卡}$$

$$CO_2+C=2CO-38.4\text{ 千卡}$$

这样生成的硫化钾可能进一步发生反应，即：

$$K_2S+CO_2+H_2O=K_2CO_3+H_2S$$

$$K_2S+CO_2+\frac{1}{2}O_2=K_2CO_3+S$$

一部分未燃的硫化钾和硫生成 K_2S_2。

过后很久，又有人[48]重新开始黑火药爆炸机理的研究。在研究木炭和硫的混合物的性质时，该研究者发现黑火药中的反应在硫的熔点以上开始，约在 150℃时，木炭中存在的氢和硫开始反应，在 285～290℃，生成的硫化氢和硝酸钾反应，生成硫酸钾，放出的热，使硝酸钾熔化，这在整个反应中是极为重要的瞬间，因为熔化的硝石能与熔化的硫反应，并与碳反应。硝石的熔点越低，反应越容易进行。所以，加有硝酸钠（熔点 313℃）的火药，其发火和燃烧均比单独含硝酸钾（熔点 340℃）的火药较易。由于硝酸钾和硝酸钠的低共熔混合物在约 220℃下熔化，所以，含硝酸钾与硝酸钠混合物的黑火药发火就更容易了。

上述研究者为了证明其理论的完整性，他指出，黑火药是相当难发火的（例如，与硝化纤维素相比），即使在强电火花下也不着火，而只在加热到上述反应开始的温度时才着火。

他还对黑火药中硫的重要性作了大量的实验（这个问题是文献[49]早先提出来的），以

证实他的论点，即，当混合物仅由硝酸钾和木炭组成时，黑火药非常适用，因此可以不用硫或用少量的硫（例如2%）。由这些实验，他得出下列结论：

① 硫有助于增加爆炸时放出的气体量。没有硫时，硝酸钾与碳只能生成碳酸钾，但是，有硫时，则放出CO_2，而硝酸钾则生成硫酸钾和硫化钾。

② 硫能降低初始分解温度。例如2克分子硝酸钾和3克原子碳(以木炭的形式存在，其中含碳71%)的混合物在320℃下开始分解，并在357℃时爆炸；而2克分子硝酸钾和1克原子硫的混合物在310℃时开始分解，并在450℃时爆炸。最后，2克分子硝酸钾，1克原子硫和3克原子碳的混合物在290℃时开始分解，并在311℃时爆炸。

③ 硫能增加火药的冲击感度：以2公斤落锤，45～50厘米落高冲击硝酸钾和木炭的混合物并不爆炸；而冲击硝酸钾和硫的混合物时就分解。但硝酸钾、木炭和硫的混合物用2公斤落锤，70～85厘米落高冲击时就爆炸。

④ 硫能阻碍爆炸产物中一氧化碳的生成。由于木炭与碳酸钾的反应，在硝酸钾与木炭混合物的分解产物中存在CO与KCN：

$$K_2CO_3+2C=2K+3CO$$

$$2K+2C+N_2=2KCN$$

但当有硫时，则有K_2SO_4与碳的反应发生：

$$K_2SO_4+2C=K_2S+2CO_2$$

当这些产物中没有CO时，则不放出氢，因为不会发生下述反应：

$$CO+H_2O=CO_2+H_2$$

当火药中硫不多时，能生成有毒的CO。所以，矿用黑火药中硫的含量不应低于10%。

其他人[50]也曾研究过硝酸钾和木炭之间的反应。

最近，还有人[11]发表了关于黑火药点火和燃烧机理以及二元混合物（即硝酸钾＋硫；硫＋木炭；硝酸钾＋木炭）的反应机理的广泛研究成果。

由上述研究者的实验能得出结论，即加热到130℃或130℃以上的地方便发生燃烧。可直接用火焰或热金属表面（如灼热金属丝）加热；也可通过冲击，火药颗粒间空隙中空气的绝热压缩，以及火药颗粒之间的互相摩擦而加热。虽然130℃的温度比一般发火温度低得多，但如果药粒在密闭条件下，也仍足以引起爆炸。

当黑火药的药粒受到约150大气压的压力时，在温度远低于一般发火温度时，也会引起爆炸分解。

当火药燃烧时，灼热的熔融钾盐发出的热能由一个药粒投射到另一个药粒，以致引起火焰从一个药粒传到另一个药粒。

所用木炭的种类影响黑火药点火性的难易及其燃速，按照上述研究者的见解，其决定因素是木炭中所含有机溶剂可提取的成分，黑火药的性质按这些成分的含量而变，即木炭中可溶成分的含量越低，火药越易发火，而且燃速也越快。

上述研究者将黑火药的点火和燃烧反应机理用下述公式表示。首先是硫与木炭中存在的有机物反应：

$$S+\text{有机物}\longrightarrow H_2S \qquad (1)$$

硝石与这些有机物几乎同时发生反应：

$$KNO_3+\text{有机物}\longrightarrow NO_2 \qquad (2)$$

下列反应也可能发生：

$$2KNO_3+S\longrightarrow K_2SO_4+2NO \qquad (3)$$

$$KNO_3+2NO\longrightarrow KNO_2+NO+NO_2 \qquad (4)$$

$$H_2S+NO_2\longrightarrow H_2O+S+NO \qquad (5)$$

当 NO_2 存在时，反应式(5)一直进行到所有的硫化氢反应完为止，NO_2 并开始按方程(6)与还未耗尽的硫发生反应：

$$2NO_2+2S\longrightarrow 2SO_2+N_2 \qquad (6)$$

这样生成的二氧化硫会立即与硝酸钾反应：

$$2KNO_3+SO_2\longrightarrow K_2SO_4+2NO_2 \qquad (7)$$

反应(5)和(6)是吸热反应，但反应(7)是强烈的放热反应。反应(1)～(7)构成点火过程。按照他们的意见，当火药开始燃烧时，主要反应是木炭被硝酸钾所氧化。

§3-5 黑火药的爆炸性质

根据对黑火药爆炸产物的综合分析，有人[61]推导出下列反应式：

$$74KNO_3+30S+16C_6H_2O(\text{木炭})=56CO_2+14CO+3CH_4$$
$$+2H_2S+4H_2+35N_2+19K_2CO_3+7K_2SO_4+2K_2S$$
$$+8K_2S_2O_3+2KCNS+(NH_4)_2CO_3+C+S+665\text{千卡/公斤}$$

爆热和比容自然取决于火药的组成。在上面引证的文献中，诺贝尔和阿贝尔[45]报导了下列的黑药的爆热和比容数据(表80)：

表80 黑火药的性质与其组成的关系

黑火药	组成			爆热	比容 V_0
	硝酸钾	硫	木炭	(千卡/公斤)	(厘米³/克)
粗粒药	75	10	15	726	274
细粒药(猎枪药)	75	10	15	764	241
爆破药	62	16	22	516	360
“褐色”火药	80	2	18	837	198

文献〔27〕最近引证有组成如下的“标准炮药G.12”的爆炸性能数据：

硝酸钾	75.3%
木炭	14.4%
硫	10.3%

当药中水分含量为0.85%时，其爆热为735±15千卡/公斤。干火药爆热为740±15千卡/公斤。

还有人报导，上述“标准炮药”的比容 V_0 为280升/公斤，比压 f 为2800米，爆温为2380°C（诺贝尔和阿贝尔测得此值为2100～2200°C，资料〔52〕报导为2770°C)。

根据黑火药的用途，其比重可在1.50～1.80范围内变化。它的假密度为0.900～0.980。

黑火药对于冲击和摩擦非常敏感。当它受到重2公斤，落高70～100厘米的落锤冲击时，即发生爆炸。其发火点为300°C。装有黑火药的袋子被步枪子弹击穿时便着火。

在大气压下，黑火药的燃速比无烟药大得多，但压力高于大气压时，其燃速和燃烧方式取决于压力。密度低于1.75时，黑火药颗粒不是按平行层燃烧，而是整个装药发生燃烧。密度超过1.75时，则黑火药颗粒按平行层燃烧，燃烧时间取决于颗粒的大小[53]。例如密度为1.8的黑火药在1660公斤/厘米^{2}压力下，其燃速约为10厘米/秒，而硝化纤维素火药或硝化甘油无烟药的燃速则为15～30厘米/秒。

按照资料[11]，单粒黑火药在大气压下的燃速为0.4厘米/秒，而火焰以60厘米/秒的速度沿药粒的轴线方向传播。

用于爆破装药或矿山爆破用黑火药的密度较低（约1.67），所以燃烧非常快；而用作发射药的高密度（约1.87）黑火药，则沿平行层缓慢燃烧（图87）。黑火药的密度要适当，这是非常重要的，因为这可以控制黑火药的燃速。制造合适密度装药所须的压力列于后[54]：

压力（公斤/厘米^2）	密度（克/厘米^3）
200	1.32
330	1.41
660	1.55
1330	1.695
2000	1.775
3330	1.84
5000	1.88
6660	1.88

如果黑火药放在气密容器内，并用强起爆剂起爆，则能猛烈地爆炸。其铅铸试验由于填砂而“不气密”，其扩张值很少达到30厘米^3。在35～41毫米直径的铁管中测得其爆速为400米/秒。

某研究者[55]进行了关于黑火药燃烧转变成爆炸的广泛研究。为此，他使用一根40毫米内径200毫米长的铁管，内装50克黑火药，并将其密封。当装药点火时，如黑火药只发生爆燃，它只将铁管的钢制底座喷出；如爆燃转变成爆炸，则铁管炸成若干碎片。

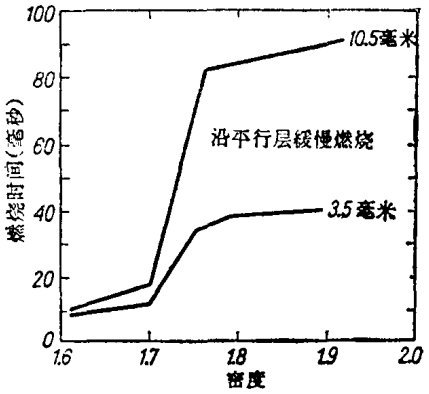


图87 黑火药的燃烧时间与其密度的关系（对于3.5～10.5毫米直径的药粒而言）

按照该研究者的实验，黑火药能在低于大气压的压力下燃烧。然而，周围压力越低，燃烧越困难。黑火药仍能燃烧的极限压力为0.1公斤/厘米^2。从2气压到30气压，燃速与压力的关系，可用方程

$$U=72p^{0.24}$$

表示，式中U为燃烧线速度，以厘米/分计，而p为压力，以大气压计。

§3-6 黑火药的制造

3-6-1 原 材 料

1. 硝石

天然的硝酸钾产于热带国家，如：斯里兰卡、埃及、墨西哥、印度、伊朗和苏联的某些地方。产于这些地方是由于有机含氮化合物的微生物氧化作用，以及其产物与土壤的碱性成分反应的结果。用结晶法提炼的这种硝石曾用于（现仍部分用于）制造黑火药。例如英国直到最近还是以印度硝石作为硝酸钾的唯一来源。

有一个时期，钾硝也由肥料和木灰制得。这是由于微生物的作用，随后再与碳酸钾反应而生成了硝酸钾。从各个历史时期的叙述也能发现，硝石可从阴沟附近的地下室壁上收集到。例如，波兰在1830年和1863年暴动期间，就是用这种方法获得制造黑火药的硝石。

从十九世纪中叶起，开始用含有20～35% $NaNO_3$ 的智利硝石制造硝酸钾。先精制智利硝石，使其硝酸钠含量增加到95%，然后进行置换反应：

$$NaNO_3+KCl \rightleftharpoons KNO_3+NaCl \qquad (1)$$

反应(1)在100℃温度下，在水溶液中进行。由于氯化钠在此温度下溶解度不高，因而能使反应朝人们所希望的方向进行。即由于氯化钠的沉淀，使反应向右进行。这样制得的硝酸钾叫做“转化硝石”。

制造硝酸钾的另一方法是基于碳酸钾的复分解。

虽然目前使用的硝酸钠来源于合成，但现在还经常用反应(1)来制取硝酸钾。

目前使用的另一个制造硝酸钾的方法是用二氧化氮处理碳酸钾或苛性钾，其反应过程为：

$$N_2O_4+H_2O=HNO_2+HNO_3 \qquad (2)$$

$$HNO_2+HNO_3+2KOH=KNO_2+KNO_3+2H_2O \qquad (3)$$

亚硝酸钾和硝酸钾的混合物用硝酸处理，使亚硝酸钾氧化成硝酸盐：

$$3KNO_2+2HNO_3=3KNO_3+2NO+H_2O \qquad (4)$$

最近还在使用的另一种方法是直接由氯化钾和硝酸制备硝酸钾。按照如下近似反应式，在75～85℃进行反应：

$$4KCl+5HNO_3=NOCl+Cl_2+2H_2O+4KNO_3+HCl \qquad (5)$$

上述任何一种方法制得的钾硝都要精制，即在水中再结晶，所选择的方法应按照产物中存在的已知的杂质来决定。

由于硝酸钾在高温和低温时溶解度差别很大（在100℃时的溶解度比10℃时的大10倍），所以容易再结晶。

制造黑火药的钾硝必须是非常纯的。按照苏联国家标准

表81 制造黑火药用的合成硝酸钾的技术规格（ГОСТ 1939-43）

要求	等级	
	I 级	II 级
外观	白色晶体	白色晶体
KNO_3 最小含量(%)	99.8	99.0
水分最大含量(%)	0.1	0.2
氯化物(计算为NaCl)最大含量(%)	0.03	0.1
碳酸盐(计算为 K_2CO_3)最大含量(%)	0.03	0.5
水不溶物最大含量(%)	0.04	0.04
盐酸不溶物最大含量(%)	0.005	0.02

(ГОСТ 1939-43) 合成硝酸钾的技术规格列于表 81 中。

由智利硝石制得的钾硝，也可能含有高氯酸钾和碘酸钾，这是非常有害的，因为它们会增加黑火药的摩擦感度和冲击感度。制造黑火药时发生过许多次爆炸，就是因为硝石中含有这些盐，虽然还没有在实验上证实混入少量高氯酸钾会增加黑火药的冲击感度和摩擦感度，但为了安全起见，由智利硝石制造的硝酸钾，不得含有在分析上可觉察量的高氯酸盐及碘酸盐。

2. 智利硝石

爆破用的某些类型的黑火药含有钠硝，而不含钾硝。这样一种混合物有时称做“爆炸硝石”(explosive saltpetre)，并认为是普通黑火药的便宜代用品。用作氧化剂的智利硝石的优点，在于其含氧量（重量百分数）比钾硝多；它的缺点是吸湿性很大，不过这是由于有钙盐存在之故，因为化学纯的硝酸钠只是稍微吸湿的。

按照苏联国家标准 (GOST 828-41)，制造黑火药用的钠硝，其 $NaNO_3$ 含量不得低于 98%，水分含量不高于 2%。

3. 硫

制造黑火药所用的硫应蒸馏精制成最纯的。粗硫（通常含有 2～5% 杂质）可用曲颈甑在 400℃下蒸馏，而接受器应保持在 115℃以上 (120～130℃)，即硫的熔点(114～115℃)以上，这时馏出物冷凝成液体，然后浇铸成棒或块，这是适于制造黑火药的唯一形状的硫。如果接受器温度较低，则从曲颈甑中蒸馏出来的硫凝结成硫华，它往往含有少量的 SO_2，甚至有微量 H_2SO_4（由于硫华的表面积大，容易被氧化)。所以，这种形状的硫稍有吸湿性和酸性，不适于制造黑火药。

4. 木炭

选择合适类型的木材来制造黑火药用的木炭，是非常重要的。木材必须是柔软的，不含树脂，而且应当由赤杨、白杨、柳、榛等的“白净木材”制成。碳化以前，木材必须剥去树皮，切成 10～30 毫米厚的木板。盛产大麻的那些国家，采用大麻的茎来制造木炭。

要碳化的材料放在直径约 1 米，长 1.5～3 米的铁板制的碳化罐中，一端用不透气的盖密封，另一端安有供馏出气体产物的排出口。这些气体产物通常将其烧掉，因为不值得回收。一氧化碳的燃烧是特别重要的，否则它会毒化大气。碳化罐用废气或过热蒸汽加热，根据炉子和碳化罐的构造、碳化温度和被碳化材料的类型不同，碳化时间持续 3～8 小时。碳化完毕后，将碳化罐从炉子里取出，任其冷却（封闭排气口)。当木炭冷却后，将其从罐中取出（应注意热木炭易着火)。木炭从碳化罐中取出的第四天才能研磨，因为新制的木炭在研磨时会着火。

表82　木炭的类型

类　型	碳化温度(℃)	碳含量(%)
红褐色	140～175	52～54
棕色	280～350	70～75
黑色	350～450	80～85

根据碳化温度不同，得到三种类型的木炭(表82)。

在有些类似黑火药的混合物中，特别是矿用的那些混合物中，木炭部分或全部用炭黑、褐煤、煤焦油沥青、煤焦油、萘、石蜡、树皮粉、纤维素或木粉、淀粉、树脂等代替。这样制得的混合物具有类似于黑火药的性质。然而，一般来说，它们燃烧得慢些，而且较难点火。

3-6-2 诸成分的研磨

黑火药的制造方法是充分混合研磨好的诸成分，以获得所需的颗粒大小和密度（速燃黑药是小颗粒的，缓燃黑药是高密度的大颗粒）。黑火药的制造包括下列操作：

① 诸成分的研磨；

② 诸成分的混合；

③ 加压；

④ 造粒和最后加工（干燥、光药和筛选）。

各种制造方法与某一个工厂或国家的传统发展方向有关。采用各种不同的方法，部分地起因于黑火药的制造非常危险，所以各国都研究出了一些它们自己的减少危险的方法。但是，各种方法都有某些一致的地方。

黑火药的成分可用以下两种方法研磨：

① 各种成分各自研磨；

② 两种成分一起研磨：木炭与硫一起研磨；木炭与硝石一起研磨。

硝石（必要时在100～110℃烘干）可用球磨机（铁球）（图88）、圆盘磨（图89）或粉碎机研磨。

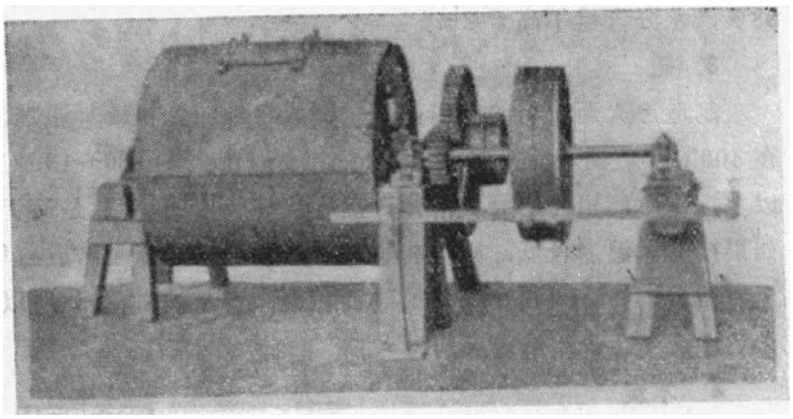


图88 铁球球磨机

木炭通常用球磨机或粉碎机研磨，且可在轮碾机中进行预处理。

硫用类似的设备研磨，但是有些国家也使用轮碾机或滚子。由于硫在研磨时产生大量静电，所以最好在其中加入少量硝石，以增加其导电性，并减少悬浮在空气中的硫尘爆炸的危险。1881年以前，这种硫尘爆炸还是很经常的。因此，所有研磨（特别是研磨木炭和硫）的设备都必须很好接地。

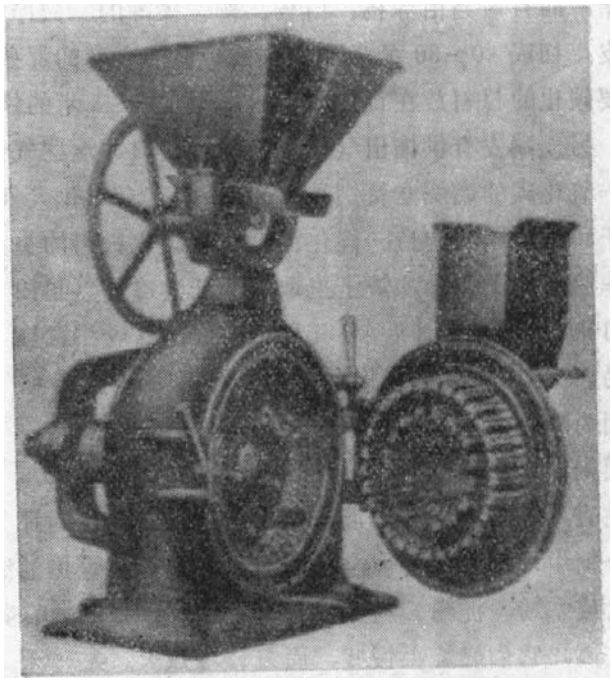


图89 圆盘磨

直到十八世纪末，研

磨黑火药的组份还是用石研钵或木研钵，研钵中的木槌连接传动装置（图 90）。当然，这种装置的生产能力是非常低的。这种装置还曾用来混合火药成分，但实践证明这是危险的，因此有的国家（例如英国）就在法律上规定禁止使用（约 1772 年）。

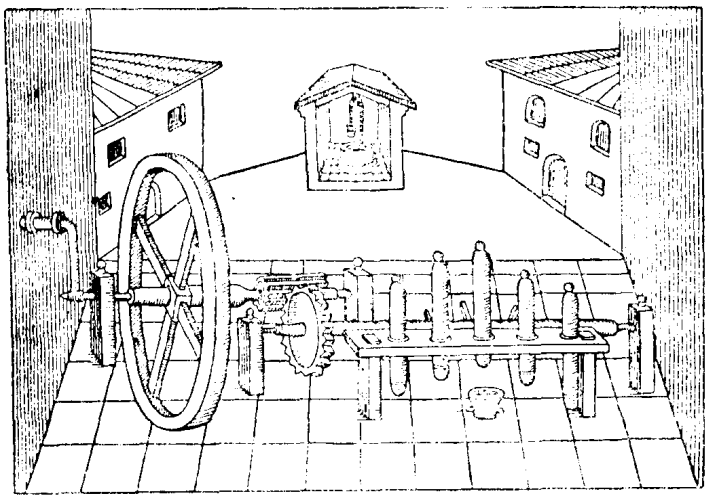


图90　十六世纪的捣磨机（图中示出捣杵和一个捣臼）

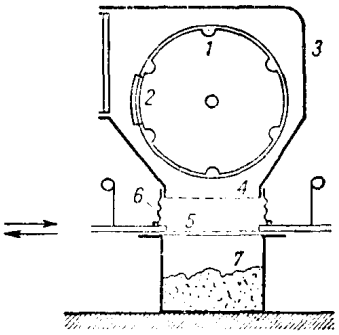


图91　黑火药二元混合物组份预磨用铁转筒

有的国家（例如法国和瑞士）认为分别研磨木炭和硫，比研磨其混合物（按正确比例）要危险。硝石也与木炭一起研磨，因为将这种混合物加到硫炭混合物中，认为比单独将硝石加到硫炭混合物中要安全（如果所加混合物中木炭与硝石之比不超过 1:15）。

因此，在法国制成下述二元混合物：

含硫的二元混合物（硫与木炭）；

含硝石的二元混合物（硝石与木炭）。

木炭与硝石的二元混合物，或木炭与硫的二元混合物，对摩擦和冲击是不敏感的，可在铁制球磨机中制备。这种球磨机是一带青铜球的转筒（1.2 米直径，1.5 米长），转筒（图 91）内侧装有圆丘（1），以增加青铜球的混合和研磨效率。转筒的圆柱形表面上安有一个装卸料的门（2）。为防止粉尘逸出在工房内飞扬，将转筒关闭在一个锡制套箱（3）中，套箱下端做成卸料的漏斗。漏斗的口部用固定的粗筛（4）封闭，在它的下面，有一个细的振动筛（5），其孔径为 0.65 毫米。振动筛（5）借一个皮套筒（6）与漏斗口部连接。

转筒装量为 80～180 公斤，即：

含硫的二元混合物：硫 50 公斤

木炭 35 公斤

含硝石的二元混合物：硝石 155 公斤

木炭 10 公斤

另外将 100～150 公斤青铜球（直径 8～15 毫米）装入转筒，转筒的转速为 18～20转/分。

二元混合物混合研磨 4～6 小时。转筒停转后，打开卸料门，借缓慢旋转转筒以将内容物倒出，此时青铜球留在筛（4）上，而物料通过筛（5）筛入能够密封的锡制容器（7）中。

制备这些二元混合物应使用各自的转筒。必须特别小心，以保证含硫混合物的容器真正的密封，否则，被磨细的硫粉在研磨时受热，遇到空气会被氧化，甚至着火。

在德国一些工厂里，研磨硝石，研磨木炭，制备等量硫和硝石的混合物均系在单独的工房中进行。

3-6-3 诸成分的混合

三种成分的混合是制造黑火药最危险的一道工序。如果生产烟火剂用（例如用于信号火箭或求救火箭的）或点火用的粉状药，则在转筒中混合即可。如制造粒状或丸状火药，则诸成分必须在轮碾机中混合，但有时可使用带木球的转筒。

1. 在转筒中混合

混合三成分制造粉状火药时，可使用直径为1.5～1.7米的木转筒，其中安有木制圆丘。这些圆丘使转筒能以17～19转/分的转速旋转；如果没有这些圆丘，转速必须增至25～26转/分。混合完成后，从出口处取掉盖子，用筛子盖好，慢慢旋转转筒，将内容物过筛。这种混合物即可用于烟火剂制造。有些工厂，把转筒混合作为在轮碾机中捏和的预处理。

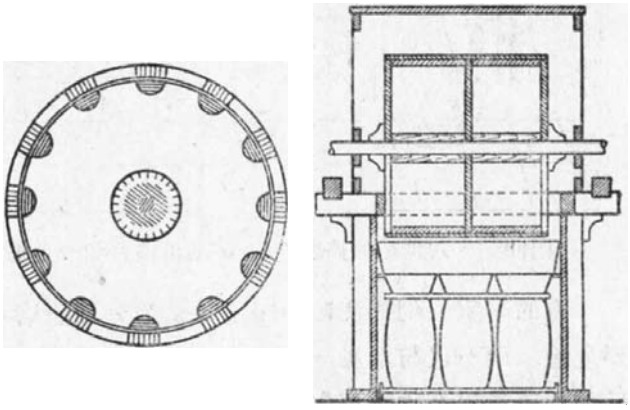


图92 黑火药三成分混合用木制转筒

有些工厂用8～10%水把三种组份润湿，然后用木球在转筒中混合（图92）。木球操作带有捏和作用，所以在一定程度上代替在轮碾机上混合。所需的水量用专用的管子引入转筒。湿药团从转筒中取出后，和取自轮碾机的产品一样压成药饼。

2. 在轮碾机中混合

轮碾机（图93和94）由两个重500～600公斤，直径约1.5米，宽0.5米的铸铁轮组成。轮子绕水平轴旋转，水平轴用离合器与垂直轴（1）连接，以便使离合器（2）与悬轮（3）能一起升降。垂直轴的一头与铁盘（5）中央的轴承（4）相接。靠近轮子和沿垂直轴处安有青铜括板，推动轮子下面的混合物（靠近轮子的括板向盘的中央推动物料，沿垂直轴

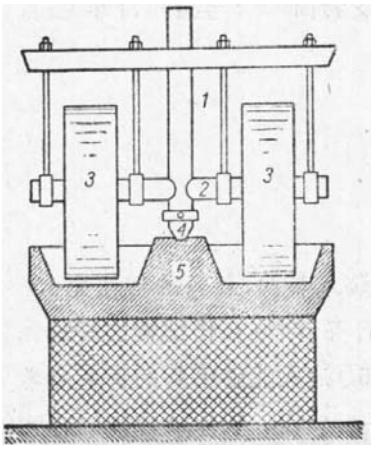


图93 轮碾机

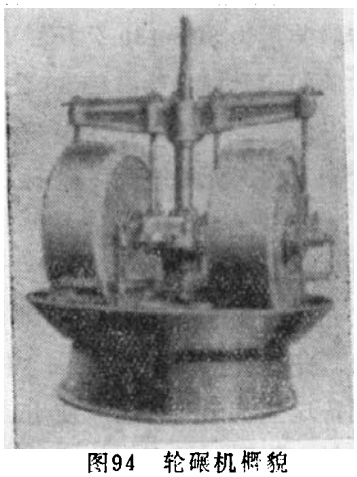


图94 轮碾机概貌

的括板将物料推离盘的中央），借此将物料不断地耙到碾轮下面。刮板固定的高度可以调节。悬轮可以两种转速（高速10～15转/分，低速1/4～1/2转/分）绕垂直轴旋转。作为安全措施，所有由于不断运动可能松动的螺帽及其它部件都要用开尾销或铜丝缠紧，以防止其掉进黑火药物料中引起爆炸。为防止物料带电，装置必须很好接地。

在轮碾机垂直轴旁，有一根向药料供需用量水的管子。在现代化工厂中，贮水槽和调节水流的活栓都安在轮碾机操作工房邻近的工房里。

混合时，为了避免卡住的危险，碾轮表面和碾盘间的间隙一定不能小于4毫米。此间隙按药量大小和混合物所需密度来调整。所需的密度越大，间隙应越小，因而悬轮在混合物上的压力也越大。

这种悬轮混合的原理直到十九世纪末尚未采用过；在这以前，轮碾机的捏和过程是制造黑火药最危险的工序。有些工厂采用木制碾盘以增加安全，但这种碾盘磨损太快。许多工厂使用轮碾机经常引起爆炸，因而全部放弃使用，而赞成使用转筒混合，只有在极个别情况下，才又使用轮碾机。

轮碾机操作工房的设备布置示于图95。工房采用"轻质"结构，即三面是坚固的墙，而装有门的第四面墙连同屋顶则是轻质的。在工房每一隔间中放一台轮碾机。还有一间电动机室，其中装有电动机和传动齿轮（轮碾机通常带有由斜齿轮组成的顶部传动装置）。在墙内有厚玻璃防护的窗，操作轮碾机的工人可以通过窗子观看机器的运转情况。调整轮碾机运转的开关和控制水流的活栓都在操作工人手旁。除装卸料外，禁止进入轮碾机工房。为防止从外面带入砂土，进入工房时，应穿上放在门边专用的毡底拖鞋。当轮碾机在高速运转时，无论如何不准进入工房。

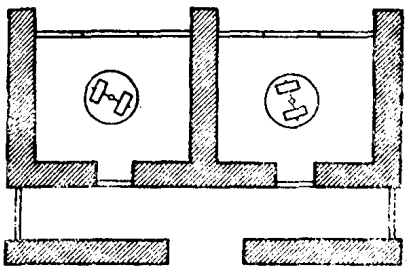


图95 轮碾机工房的布置图

黑火药各组份按如下方法进行混合：将单独研磨的组份或二元混合物组份，称好后放入木箱或带把手的桶中，接着加够8%的水（在炎热而干燥的夏天，加水10%），用手拿木桨混匀。在轮碾机的碾盘上将湿药料均匀铺平，其厚度不应小于1厘米。然后，使碾轮运转，垂直轴的旋转速度逐渐增加，使滚动以兼有角运动和平动的方式进行。

因此，碾轮靠其本身的静重捏和、研磨、混合，并同时挤压药料。

由于摩擦，温度上升至30℃，水分蒸发，因此应经常加水，每当药料开始成为粉末，就表明其含水量降至2～4%。

如果碾轮停止绕水平轴旋转，则会在碾轮表面和药料之间发生摩擦，这除了会降低轮碾机的工作效率外，还可能导致药料着火（例如在药料表面干燥后）。为了防止这种情况，这时应将轮碾机调整成慢速运转（这是十分安全的），并在碾轮与捏和的混合物之间插入皮革，由于碾轮在加厚层上的压力，摩擦力增加，碾轮又开始旋转。此时可拿去皮革，并将轮碾机调换到高速转动。

轮碾机运转费用大，因为消耗的能量多。因此必须注意，轮碾机每次工作时间应尽可能短。捏和1～1.5小时后，药料的密度最大；再行捏和，则密度降低，并最后达到一极限值。

资料〔56〕报导了如下数据，以说明捏和时间对产物密度的影响：

捏和时间	密度（克/厘米^3）
1小时48分	1.63
2小时40分	1.42
5小时24分	1.36
7小时12分	1.36

然而法国的数据与上述有所不同[57]，即：

捏和时间	密度(克/厘米^3)
矿用火药　30分	1.57
军用火药 F_3　2～2.5小时	1.47
猎枪药（78%硝石）　1.5小时	1.725
猎枪药（78%硝石）　5小时	1.80

如果后面工序筛下的粉末再用来捏和，因为该药料已经部分捏和，则此工序可以缩短，并以2～4%含水量进行捏和。

3-6-4 压　　药

捏和完成之后，将药料压成压饼，然后烘干。这种药饼是硬的，压有贝壳状裂痕。压药可在与混药的同一轮碾机中进行，也可在水压机中进行。

1. 在轮碾机中压药

法国在轮碾机中压药，是在药混合完毕后，提高括板，并使轮碾机慢速运转来实现的。此时碾轮捏和药料，药料不再用括板耙动。这样制得的物料成坚硬压饼的形状，然后在20

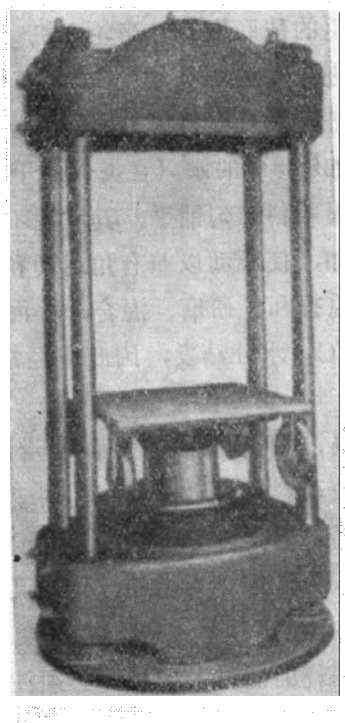


图96　水力驱动的黑火药压　机

～30℃下于空气中干燥。

2. 在水压机中压药

由轮碾机取下的湿药料，在青铜板或铜板上均匀铺成 9 厘米厚的药层。这样几层叠合，在水压机（图 96）中以 25～35公斤/厘米^{2}压力压 30～40 分钟。在此压力下，所得药粒密度达 1.7。如施加 100～110公斤/厘米^{2}压力 1.5～2 小时，则密度可达 1.8。水压机的阀必须在构造坚固的防护墙后一段安全距离处操作，因为压药带来一个危险，即在高压的作用下，稍有滑动，就可能引起爆炸。压药后，用如上所述方法将压饼烘干。

3-6-5 造　　粒

造粒通常是在辊子造粒机中将压饼破碎成粒；也可用转筒造粒机，但不常用。对于某些类型的速燃火药，系将由造粒机制得的药粒和粉状药一起混合造粒（成粒）。

1. 辊子造粒机

干压饼用木槌打成小块，连续地投入造粒机(图 97 及 98)中，造粒机由几对青铜压辊

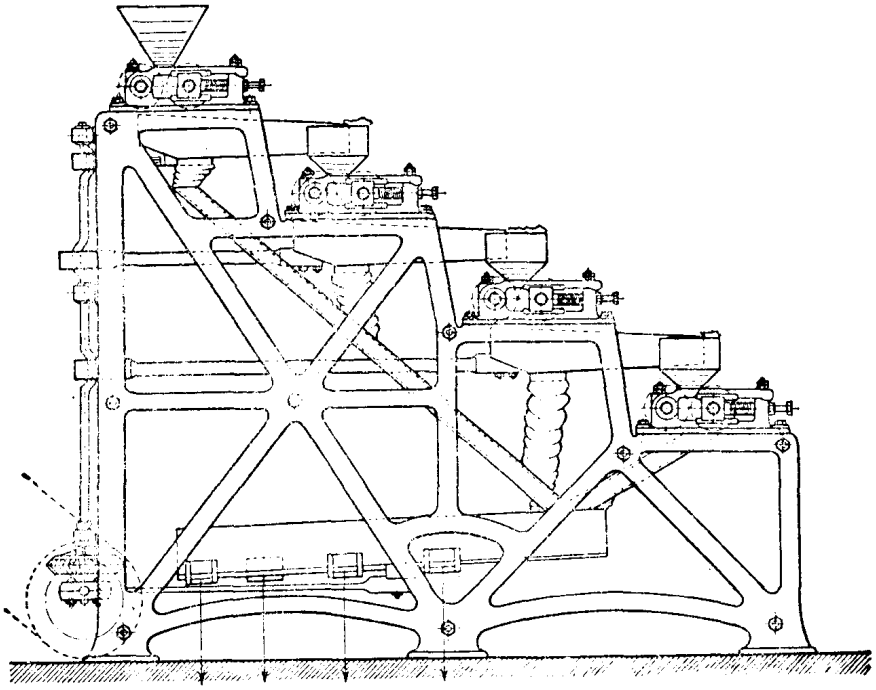


图97　黑火药成粒用的造粒机

组成，一对排在一对上面。在上面一对压辊间压碎的物料通过一个自动筛筛去粉末。为了形成较小的颗粒，粗块用下一对转速较慢的压辊压碎。这种过筛压碎的过程在下面一系列压辊和筛中重复进行，直至由最后一对压辊出来的物料制成所需大小的颗粒为止。太大的药粒再循环加工。

压辊下的黄铜筛安在框架上，很容易取掉，如有必要，可用不同筛眼尺寸的筛更换。筛和压辊密封在胶合板机壳中，以防止粉尘飞出。有时造粒机装有粉尘吸收器（图 98 ）。

因为造粒过程是危险的，故当机器在工作时，决不能与之接近。在现代化工厂里，是把造粒机上装料漏斗的给料管放在分隔的罩子（有钢筋混凝土罩防护）内加料的。造粒机

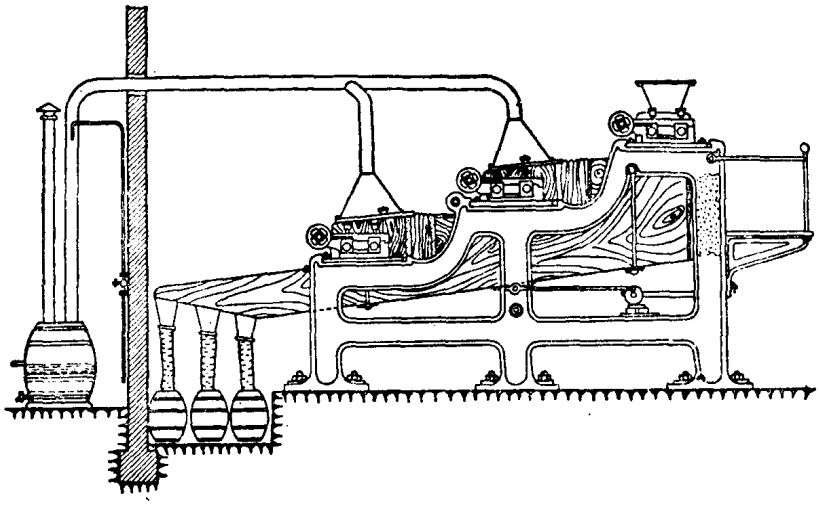


图98　带除尘器的造粒机

应很好接地。如果在压辊之间进入异物，例如金属碎片或钉子，那是非常危险的。在造粒机中因有这种物体存在曾引起多次爆炸。

2. 转筒造粒机

转筒造粒机（图99）由两个直径各为1.15米和1 25米的同心转筒（1）和（2）组成，转筒是将黄铜丝网张在内部有木筋的木框架上制成。内转筒（1）由7.5毫米筛眼的筛制成，而外转筒（2）的筛孔较小，相当于所需药粒的尺寸。转筒放在胶合板壳体（3）中。壳体用皮套筒（4）与振动筛（5）相连。不同药粒尺寸（以每克的药粒数表示）所用筛孔尺寸如下：

筛孔尺寸（毫米）		每克药粒数
Ⅰ	Ⅱ	
1.6	1.2	650～950
1.2	0.8	2000～3000
丝织细罗		20000～30000

把木槌打成碎块的压饼，连续地从轴旁的孔加到转筒中。转筒转动时，药粒被打碎，直至得到大小合格的药粒为止，然后用筛分法将药粒分开。

3. 在转筒中成粒

有些国家（例如法国）制造矿用速燃低密度黑火药，是用润湿的粉状火药成粒，采用1.6米直径、0.6米长的木制转筒。从造粒机取一定量的药粒，同三元混合物制成的粉状药一起，润湿到10%含水量。然后倒入转筒。转筒转动时，粉状药粘到药粒表面形成球粒。转筒外部用木槌捶击，以防止药料粘到转筒的内表面。药料因摩擦而发热，使部分水分蒸发，药粒变硬。成粒的

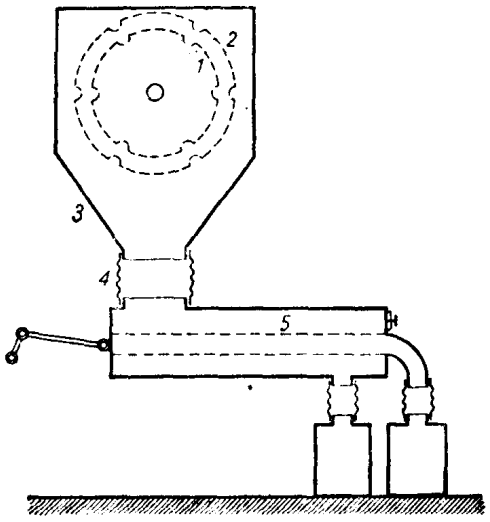


图99　转筒造粒机示意图

药粒进行筛分，以获得尺寸为3～6毫米的药粒。过小的药粒返回再制，过大的药粒在造粒机中磨碎后再成粒。

3-6-6 后 处 理

从造粒机中出来的火药需要进行的后处理，主要包括药粒光泽、烘干和筛分。如果要求圆柱形的药粒（德国型的爆破药），则后处理只限于将药粒压成圆柱形。

1. 光泽、烘干及筛分

造粒之后，药粒具有不规则而粗糙的表面，妨碍药粒自由流动及密实装填，所以，其密度是颇低的。为克服这点，要将药粒磨光，以得到光滑圆溜的表面。由造粒机中制得的，送去光泽的火药含水分约1.5～3%（按德国的数据）或4%（按法国的数据）。光药用的转筒的构造类似于图92所示的结构。转筒由皮蒙在木框架上制成（图100）。转筒的转速为7～16转/分，这取决于转筒大小（为达到所需圆周速度，较小的转筒的转速应较快）。转筒能装火药100～240公斤。

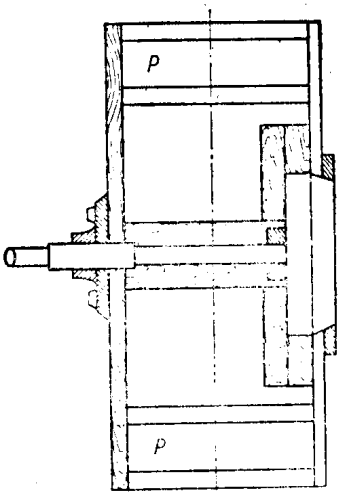


图100 光泽用皮制转筒（皮革蒙在木框架上，P表示木肋）

操作时，最初应关闭转筒的侧门，以使火药保持足够的水分，而有助于光泽的进行。几小时后，往装药中加入0.1～0.5%石墨，再继续光泽几小时。石墨将药粒表面的孔填满，将药粒包覆一薄层，从而使药粒带有特有的光泽。

在光泽的最后几小时，打开转筒的侧门，使一些水分逸出。整个光泽过程历时4～24小时，这要根据火药的类型而定。经后处理的药粒比未经光泽的产品较光滑，容易倾注，装填得较好。

在时间引信中装填延期药盘用细粒火药的光泽，有时在药粒表面包覆一层虫胶。为此，将虫胶的醇溶液（浓度为1～2%，以重量计）喷入转筒中。用虫胶包覆的药粒比常用的黑火药燃烧较慢，其燃速可由所用虫胶的量来调节。

光泽后的火药在50℃烘干至水分含量为0.5～1.0%（在气候潮湿的国家，允许的水分含量较高；而在气候干燥的国家则较低）。通常采用具有热空气自然流动的架式烘干机。若气流经过加热，亦可使用增压气流。不宜使用抽风风扇，因为药粉可能进入风扇机构中，引起着火。

光泽、烘干后的火药最后用筛去粉末的方法进行筛分。为此，使用转动的或各种类型的振动筛，为了安全，振动筛常常用手摇振（参看图99）。

为避免摩擦与冲击的危险，筛框应由木材制成。用黄铜筛（过去用带孔的羊皮纸）或丝织细罗张在框架上，因而可按照所需药粒的大小容易地将筛子排列起来。经过筛分出的药粉送回轮碾机。送入轮碾机的100公斤混合物，经所有这些工序（即造粒、光泽、烘干及筛分）后，可制得50公斤成品火药。在加工过程中积累的所有废料都回到轮碾机。制造粗粒药比制造细粒药的得率要高。

2. 最后压药

德国型的爆破药要进行最后压药，以制得直径30毫米、长约40毫米，沿药轴有一直

径 10 毫米中心孔的药柱。中心孔用来插雷管或导爆索（参阅 262 页）。

含水分（达 4%）的未光泽或光泽药，在采用两个冲头的机械压药机中进行短时间（例如 30 分钟）挤压，一个冲头上压，一个冲头下顶，以达到非常均一的密度。这种挤压技术是资料〔58〕提出来的。压药机通常是多冲程的装置，同时可压 6～12 个药柱(图 101)。

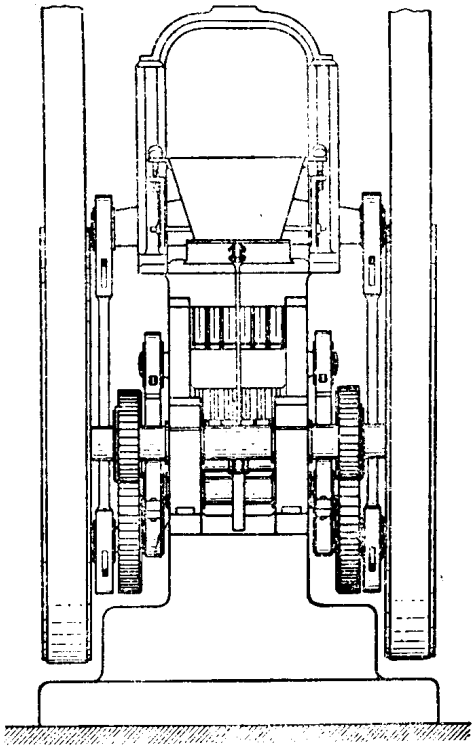


图101　Vyshnegradskii型多冲程压药机

压好的药柱最后在 50 ℃烘干，以增加其抗机械冲击的能力。烘干时，水分含量降至 1%。圆柱形黑火药药柱最适于作爆破炸药，炮用黑火药还曾制成棱柱形（这将在以后炮用黑火药章中讨论）。

3-6-7　混　　同

为了得到粒状药的均匀批，将几批药在木制漏斗中混同。将药一层层地倒入漏斗，然后将漏斗底部出口打开。当漏斗中的药象液体似地流出时，它们便混同了（图 102）。

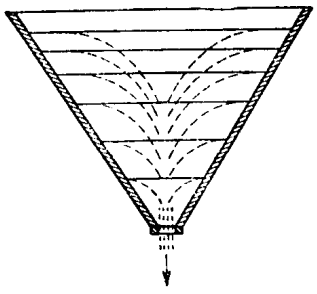


图102　表示火药混同时漏斗的工作原理图

§3-7 炮用黑火药

用于制造发射药装药的黑火药早已过时了，但其它用途的某些类型的黑火药仍在生产，例如法国“立方体”火药（火药C或火药SP）用作袋装药的点火药。

炮用火药的制造，是将药在轮碾机中捏和，接着压成高密度药饼，以后，药料进行造粒，并湿润到3～3.5%的水分含量，再在100公斤/厘米^{2}压力下压成药饼，然后在切药机上用矩形刀片切开（先切成条，再切成立方体)(图103)。

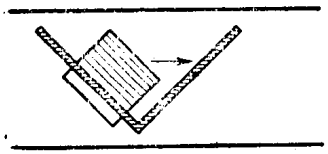
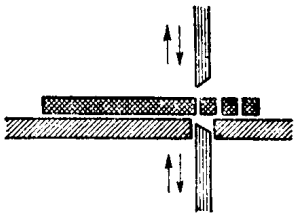


图103 将黑火药药饼切成立方体



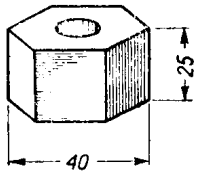


图104 棱柱形黑火药

在短时间光泽之后，将药粒磨光，把锐边和不规则的棱边磨圆，再将立方形药与药粉分开，并烘干至水分含量低于1%。

有一个时期，密度极高的接近于平行层燃烧的棱柱形火药曾一度得到重视，但目前它只具有历史意义了。

这种火药是1868～1882年美国[59]发明和改进的，它具有中心有孔的六棱柱形(图104)，用一般的方法制造，不同的是：由造粒机制得药粒最后用 Vyshnegradskii 水压机（参阅282页）压成棱柱。它用作远射程炮火药。由于这种用途的火药必须燃烧得尽可能慢，乃采取如下措施以降低其燃速：

① 在混合物中使用棕色木炭；

② 降低混合物中的硫含量，使该类药具有下述成分：

	德国和法国	俄国	比利时
硝酸钾	78%	75.5%	52%
硫	3%	8.5%	9%
木炭	19%	16%	39%

③ 造粒前的药饼在水压机内压至密度为1.8，分出2.5毫米药粒后，再压成密度为1.86的棱柱形药。

④ 棱柱形火药要在低温（35～40℃）下，且尽可能让它慢慢地烘干（3～7天)，以免干燥过快形成内部裂缝。

还应提到降低火药燃速的另一方法，即在药中添加石蜡。在法国的一些立方形火药中，用石蜡代替5%的木炭。

§3-8 黑火药工厂的安全问题

在炸药生产中，黑火药的制造是最危险的一种。

各步操作均在“危险工房”中进行，危险工房要按安全距离隔开。如果工房有防护堤，

则安全距离可较短。若没有防护堤，则平均安全距离应为 50 米。通常采用轻质结构：三面墙壁是由坚固的砖砌成的，而第四面墙和屋顶是轻质结构（例如木板或石棉瓦）。或者整个工房均可用轻质板构成。

工人们的隐蔽所应设在每个工房的邻近，这种隐蔽所是小房，靠操作工房的一侧用土掩蔽。如果工房三面是坚固的墙，则隐蔽所可以放在其中一面墙的后面。为得到充分的光线，门窗应大，且应用木栓从外面关闭。窗子除朝北的外，窗玻璃应是不透明的或带色的。门窗上应安有突出的檐，以防止雨水进入工房之内。工房内部，地板可以是木板（所有裂缝用沥青密封）、沥青或混凝土，严密地铺以油毡。还需要在工房入口处建立木挡板，使成为一个前室，以便进入危险工房的人可以在这里穿上清洁的毡制套鞋。

电缆应装在墙壁外部的钢管中，工房内的白炽灯应安在墙壁里面，并用安全玻璃保护，或者采用反光灯通过窗子照明（图 105），工房只能用热水加温（不得用蒸汽），散热片应经常打扫。

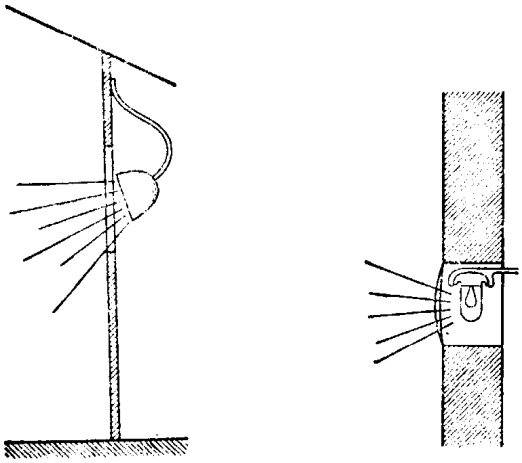


图105　黑火药制造工房的照明系统

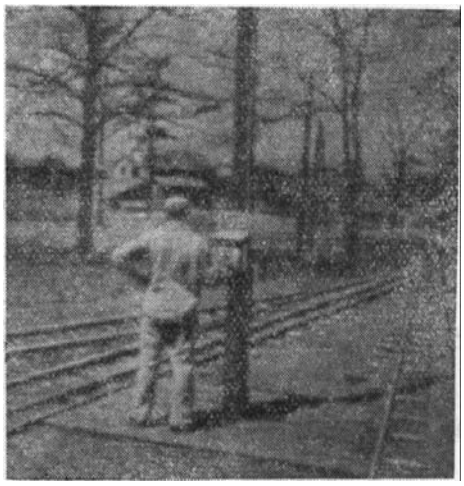


图106　黑火药工厂中操作危险的机器（造粒机）的遥控[60]

所有机器必须很好接地，所有的机器摩擦部件应用青铜、木材等制成。如必须使用钢铁部件，则应大量上油；如若可能，则采用固体润滑剂（凡士林、稠结润滑膏）。对特别危险的机器（如造粒机），必须遥控操作（图 106）。

在工房前面，应该有一块具屋檐保护的木制地板。装物料的车，来去应用手推动。最好使用气胎胶轮的车子或青铜轮的手推车。如在黑火药工房附近使用窄轨，则轨条应用木制，而小车应装有青铜轮。

黑火药必须装在布袋或橡皮袋中，并放在密封的木箱中运输。

参 考 文 献

1. S. J. ROMOCKI, *Geschichte der Explosivstoffe*, Oppenheim, Berlin, 1895-1896.
2. J. R. PARTINGTON, *A History of Greek Fire and Gunpowder*, Hoffer & Sons Cambridge, 1960.
3. W. KOCHMYERZHEVSKII, *Podrywnoye delo*, St. Petersburg, 1898, according to PAPROTSKII, *Bolshaya Sov. Entsiklopedya*, II ed., 7, 1951.
4. Sir R. MORAY, *Phil. Trans.* No. 5, 82 (1665).
5. J. TAYLOR, *Solid Propellants and Exothermic Compositions*, Newnes, London, 1959.

6. A. G. GORST, *Porokha i vzryvchatyye veshchestva*, Oborongiz, Moskva, 1949.
7. D. A. DAVIES, *Nature* **167**, 614 (1950).
8. F. G. G. TATE, *Alcoholometry*, p. 33, H.M.S.O., London, 1930.
9. VIOLETTE, *Ann. chim.* [3], **23**, 475 (1848).
10. T. URBAŃSKI and E. TĘSIOROWSKI, unpublished work (1931).
11. J. D. BLACKWOOD and F. P. BOWDEN, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) **A213**, 285 (1952).
12. M. BERTHELOT, *Ber.* **2**, 57 (1869).
13. G. DICKSON and T. H. EASTERFIELD, *J. Chem. Soc.* **74**, 163 (1898).
14. O. DIMROTH and B. KERKOVIUS, *Ann.* **399**, 120 (1913).
15. H. MEYER and K. STEINER, *Monatsh.* **35**, 391, 475 (1914).
16. E. PHILIPPI and G. RIE, *Ann.* **428**, 287 (1922).
17. E. PHILIPPI and R. THELEN, *Ann.* **428**, 296 (1922).
18. B. JUETTNER, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 208, 1472 (1937).
19. T. URBAŃSKI, W. HOFMAN, R. OSTROWSKI and M. WITANOWSKI, *Bull. Acad. Polon. Sci., sér. chim.* **7**, 851, 861, (1959); *Chemistry & Industry* **1960**, 95.
20. Hercules Powder Co., according to BACCHUS, *The Expl. Engineer*, Wilmington, April 1923.
21. F. RASCHIG, Ger. Pat. 257319 (1911); *Angew. Chem.* **25**, 1194 (1912).
22. SCHWARTZ, *Dinglers polyt. J.* **226**, 512 (1877).
23. P. SEIDLER, Ger. Pat. 78679 (1893).
24. F. RASCHIG, Brit. Pat. 29696 (1912).
25. A. VOIGT, Ger. Pat. 260311, 260312 (1911); 267542 (1912).
26. ANDREW NOBLE, *Artillery and Explosives*, London, 1906.
27. H. THOMAS, according to J. TAYLOR [5].
28. A. LANGHANS *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **14**, 55 (1919).
29. REISET and MILLON, *Compt. rend.* **16**, 1190 (1843).
30. GAENS, Ger. Pat. 37631 (1885); Brit. Pat. 14412 (1885).
31. D. J. B. MARKE and C. H. LILLY, *J. Sci. Food Agric.* **2**, 56 (1951).
32. C. BERTHOLLET. *Ann. chim.* **9**, 22 (1818).
33. DESIGNOLLE, according to R. ESCALES [56].
34. BRUGÈRE, *Compt. rend.* **69**, 716 (1869).
35. According to P. F. CHALON, *Les explosifs modernes*, Béranger, Paris & Liège, 1911.
36. E. A. STARKE, U.S. Pat. 513737, 527563 (1894).
37. RENÉ DESCARTES, *Les principes de la philosophie*, Elsevier, Amsterdam, 1644.
38. J. GAY-LUSSAC, *Rapports de la Comité des Poudres et Salpetres*, 1823.
39. G. PIOBERT, *Mémoires sur les poudres de guèrre*, Paris, 1844.
40. M. CHEVREUIL, according to R. ESCALES [56], p. 406.
41. R. BUNSEN and SHISHKOV, *Pogg. Ann.* **102**, 325 (1857).
42. J. LINCK, *Ann.* **109**, 53 (1859).
43. M. KAROLYI, *Pogg. Ann.* **118**, 546 (1863); *Jahrešber. Chem.* 743 (1863).
44. N. P. FIODOROV, *Z. f. Chem.* (1863).
45. ANDREW NOBLE and F. ABEL, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **165**, 49, 105 (1875); **171**, 203 (1880).
46. M. BERTHELOT, *Compt. rend.* **82**, 487 (1876).
47. H. DEBUS, *Ann.* **212**, 257; **213**, 15 (1882).
48. K. A. HOFFMANN, *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wissenschaft.* **25**, 509 (1929); **26**, 434 (1930).
49. ANDREW NOBLE, *Fifty Years of Explosives*, London, 1907.
50. T. OZA and S. SHAH, *J. Indian Chem. Soc.* **20**, 261, 286 (1943).
51. H. KAST, *Spreng- u. Zündstoffe*, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1921.
52. W. WILL, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **1**, 209 (1906).
53. P. VIEILLE, *Mém. poudres* **6**, 256 (1893).
54. W. H. RINKENBACH and W. O. SNELLING, in KIRK and OTHMER (Ed.), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 6, Interscience, New York, 1951.
55. K. K. ANDREYEV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1945**, 49; *Zh. fiz. Khim.* **20**, 467 (1946).
56. R. ESCALES, *Schwarzpulver und Sprengsalpeter*, Veit & Co., Leipzig, 1914.
57. P. PASCAL, *Explosifs, poudres, gaz de combat*, Hermann, Paris, 1925.
58. I. A. VYSHNEGRADSKII, according to *Bolshaya Sov. Encyklopedya* **9**, 541 (1951); O. GUTTMANN, *Die Industrie der Explosivstoffe*, p. 222, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1895.
59. T. J. RODMAN, *Properties of Metals for Cannon and the Quality of Cannon Powder*, C. H. Crosby, Boston, 1861, according to J. TAYLOR [5].
60. Reproduced from *Chemical & Engineering News.*

第四章　复合火箭推进剂

§4-1　概　　论

黑火药是已知的、最古老的火药，直到第二次世界大战时，它是火箭用的唯一的推进剂。黑火药是一种含木炭量高的，燃烧缓慢的火药（参阅第263页）。

现在，黑火药仍然用于小火箭（例如把绳从岸上抛到船上或从船上抛到岸上的信号火箭或求救火箭）中。黑火药的应用受到限制是由于它的比冲非常低：$I_s=40\sim80$ 秒，远低于比冲为180～200秒的现代复合推进剂和无烟火箭药。

然而，无烟药（双基，即硝化甘油无烟药）也有一些缺点，以致限制了它的使用。它难以制成大尺寸的装药，并且生产投资昂贵。由于用硝化甘油作为组份，所以，制造无烟药也是危险的。此外，无烟药要求定期作安定性试验。因此，在第二次世界大战期间以及后来，采用了由二种主要组份，即固体氧化剂和固体燃料●组成的复合推进剂。

固体复合推进剂通常含可燃组份较高，而氧化剂含量通常受推进剂机械性能的限制。为了使氧化剂充填量既高而又不损害混合时的流动性，同时不发生粘合剂不均匀的现象，需要仔细地选择组份。常用的办法是使用二种或二种以上不同颗粒大小的氧化剂。

有人[1]将火箭推进剂分为：

① 可聚合的、可浇铸的推进剂(例如多硫化合物和高氯酸铵混合物)。

② 非聚合的、可浇铸的凝胶型推进剂(浇铸双基药)。

③ 可硫化的、非浇铸的（橡胶-硝酸铵）推进剂。

最通用的是可聚合的、可浇铸的推进剂（1组)。它们在选用各种可聚合单体时有很大的灵活性。

药剂在混合和加工时的流变特性是非常重要的。因此，在固化之前应该避免悬浮固体的沉降。浇铸时必须有足够的流动性，以便放出气泡。知道如何用高度充填悬浮固体的方法来改进均匀液体的粘度是必需的。

资料〔1〕一般地讨论了有关选择复合推进剂的组成和制造方法的重要因素。

下列盐类通常用作氧化剂：硝酸钾、硝酸钠或硝酸铵和高氯酸钾或高氯酸铵。也提出使用高氯酸锂，但现在只用于实验规模。

固体燃料主要是塑料或弹性体，它们除了作为可燃物外，它还用来增加推进剂的刚性。有时，可燃的和爆炸性的物质，例如胶状硝化纤维素，可作为塑性组份。

推进剂的其它组成与含爆炸性物质（例如苦味酸的盐类）的烟火剂相似。

为了增加反应时放出的热能，可以加入金属粉（例如铝粉)。有时加入木炭或碳黑，以使混合物燃烧均匀。

大多数所涉及的复合推进剂的优点，在于其组份的价廉和安定，它们在贮存时不会分

● 复合推进剂中的燃料，有时称可燃物、可燃组份、燃料粘合剂、可燃粘合剂或燃烧剂等，均为同一概念的物质。——译者注

解，而且制造方法简单和比较安全。不需要作无烟药的定期化学安定性试验，做定期试验需要合适的组织和高昂的费用。

对推进剂一般的要求是，排出气体的平均分子量应低。这就使固体推进剂的组份的选择限制于那些含低原子量元素的物质。低原子量元素往往释放大量的反应热。

关于这些混合物的燃烧机理目前知道得很少。曾有人提出一种“双温度”的推进剂燃烧理论[2,3]。

按照此理论，控制速度的反应与固体氧化剂和固体粘合剂（它们在复合推进剂中基本上是彼此无关的）的气化（热分解）有关。

现代的推进剂药柱，在其外表面上有一层阻燃包覆层，它们的燃烧是从内表面开始的，

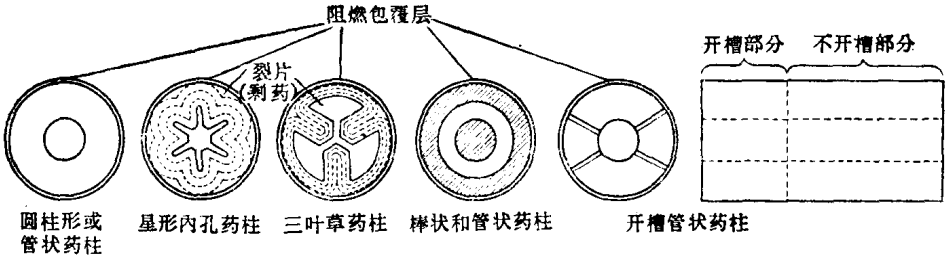


图107　药柱形状（横截面）

内表面具有不同形状的中心孔。某些典型药柱的横截面见图 107。不同形状的目的是为了保持恒面燃烧，以使火箭能在恒压下工作。最常用的装药设计具有星形内孔或某些与它类似的形状（例如三叶草药柱）[4,5]。管状药柱和星形内孔药柱的推力-燃烧时间曲线见图 108。

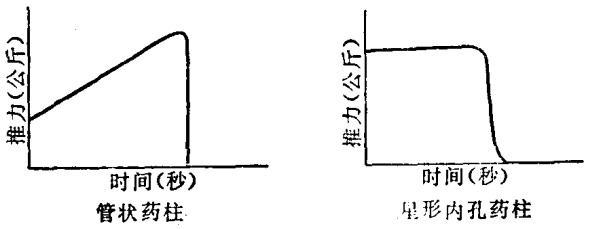


图108　管状药柱和星形内孔药柱的推力-燃烧时间曲线

星形内孔药柱留下的剩药在低压下才能燃尽，这就导致比冲的损失。这些剩药也可以不燃烧，因此，它们的重量增加了有效负荷。棒状和管状药柱不留下剩药，但是，支持中心圆柱体可能有一些困难，而在喷管端开槽的管状药柱似乎是更切合实际的设计[4]。

§4-2　含高氯酸盐的混合物

4-2-1　概　　述

由高氯酸盐和弹性体或塑性聚合物组成的混合物，是目前最通用的复合推进剂。

含高氯酸钾的推进剂的特点是燃速比较高，方程$V=kp^n$中的指数n高和火焰温度高。在燃烧时，它们产生浓烟。含高氯酸铵的推进剂的燃速较低，指数n和火焰温度也低，并且生成的烟量较少。然而，这些混合物的燃速高于类似的硝酸铵混合物的燃速。有些人[3]发现，含 75 %高氯酸铵和 25%聚酯与苯乙烯共聚物的复合推进剂，在压力为 6 公斤/厘米^{2}和温度为 15 ℃时的燃速为 0.64 厘米/秒，即比含硝酸铵的相应的混合物快 2～3 倍。

美国首先制出了以高氯酸盐为氧化剂的火箭推进剂，命名为 Galcit。这种推进剂系以

沥青为燃料，以高氯酸钾为氧化剂，经加热混合而制成的。最初，物料采用热压法压入火箭发动机中。然而，在高压下，由于装药和火箭发动机壁之间透入火焰，从而使燃烧表面突然增加，因而也使压力突然增加。所以后来改变了装药方法，将药料压成块，而药块与火箭壁是互不接触的。

这种推进剂当超过一定温度范围（4～38℃或 40～100°F）时便不能使用。在低温时，混合物变脆，并可能破裂；在较高温度时，混合物变软，并失去原来的形状。

有人[6]给出 Galcit Alt 161 推进剂的组成如下：

高氯酸钾	75%
含矿油或树脂的沥青	25%

树脂加到沥青中，是为了提高它的软化温度。

在 1350～3700 磅/吋^2 压力范围内，其比冲 I_s 为 186 秒。

4-2-2 高氯酸盐与弹性体的混合物。聚硫橡胶推进剂

在这类推进剂中，有一些显然是很普遍的。它们可能是目前使用的、最便宜的复合推进剂。

文献〔7〕讨论了弹性体粘合剂应有的特性和现场浇铸的壳体粘结的固体推进剂的机械特性。该文作者认为，含有弹性体的和用来制造壳体粘结药柱的复合推进剂所要求的最重要的机械特性，是在整个温度范围内的应变率。而且，推进剂药柱必须在火箭贮存时没有很大的蠕变，以及在飞行加速度力的作用下药柱不得有破裂或严重的变形。

按照他的意见，理想的弹性体粘合剂应具有低的“玻璃化”温度，在宽的温度范围内应有高的延伸率，应当最好是通过稳定的共价键来交联，并在任何温度下贮存时都不应自发地结晶。

未固化的粘合剂应当是液体，在固化时放出的热量和引起的收缩都应最小，而且不放出气体。

粘合剂不应是氧化剂的溶剂，而且长期与氧化剂紧密接触时在化学上应该是安定的。

是近，又有人[8]对复合推进剂用的橡胶弹性体的粘弹性质作了更详细的讨论。

在含弹性体的复合推进剂中，广泛使用了含聚硫乙烯“橡胶”(即所谓聚硫橡胶）的复合推进剂。从 1950 年起，他们已由美国聚硫橡胶化学公司（Thiokol Chemical Corporation）进行研究，通用名称为“聚硫橡胶推进剂”。

这类推进剂由聚硫橡胶和高氯酸盐组成，其配比如下：

聚硫橡胶	20～40%
高氯酸盐	80～60%

因为被制成的胶乳状的通用固体聚硫橡胶不一定能得到十分均匀的药料，故聚硫橡胶化学公司研究出一种开始用液体聚硫橡胶，然后再“固化”的方法。

通常，在装药时，将液体聚硫橡胶与氧化剂和促进剂混合，铸入准备好的火箭燃烧室中，然后就地固化。

下面谈谈液体聚硫橡胶。

复合推进剂的基本组份之一是液体聚硫橡胶。

按照聚硫橡胶化学公司[9]和文献[10]的说明，液体聚硫橡胶按下列方法制得：将乙撑氯醇缩合成二氯二乙基缩甲醛（Ⅰ），然后用多硫化钠处理，生成聚合物（Ⅱ）：

$$2ClCH_2CH_2OH+CH_2O\longrightarrow ClCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2Cl\xrightarrow[x=1\sim5]{Na_2S_x}$$

（Ⅰ）

$$HS\text{—}\left[C_2H_4OCH_2OC_2H_4SS\right]_n\text{—}C_2H_4OCH_2OC_2SH$$

（Ⅱ）

其它一些二氯化合物也可以用来代替二氯二乙基缩甲醛，例如：1,2-二氯乙烯、1,3-二氯丙烯、二氯二乙醚、二氯三乙醚，但它们还没获得实际应用。

目前，在商业上有六类液体聚硫橡胶（Thiokol Liquid Polymer 简称 LP）：LP-2、LP-3、LP-31、LP-32、LP-33、LP-8（见表 83）。

表 83

	LP-31	LP-2和LP-32	LP-3和LP-33	LP-8
物理状态	流动液体	粘性液体	流动液体	流动液体
颜色	琥珀色	琥珀色	琥珀色	琥珀色
20℃时的比重	1.31	1.27	1.27	1.27
25℃时的粘度(厘泊)	80000～140000	35000～45000	750～1500	250～350
平均分子量	7500	4000	1000	500～700
n(分子式Ⅱ中的)	42	23		
pH(水提出物)	6.0～8.0	6.0～8.0	6.0～8.0	6.0～8.0
安定性(年)	3年以上	3年以上	3年以上	3年以上
水分含量(%)	最大0.2	最大 0.2	最大0.2	最大0.2

这些聚合物之间的差别在于聚合度或交联程度不同。例如，LP-2 和 LP-32 是交联的聚合物。在这二种聚合物中，聚合物 LP-32 的交联是比较弱的，并且 LP-32（固化之后）的弹性模数较小，因此 LP-32 的破裂应力为固化 LP-2 的二倍。

LP-3 和 LP-33 之间存在着类似的差别。聚合物 LP-33 不同于 LP-3，前者有较弱的交联。

各类液体聚硫橡胶（聚合物 LP）的粘度与温度非常有关。

例如：以聚硫橡胶 LP-31 的样品为例：

26.7℃(80°F)时	粘度约为 120000 厘泊
48.9℃(120°F)时	粘度约为 28000 厘泊
71.1℃(160°F)时	粘度约为 10000 厘泊

在 25 ℃时，聚硫橡胶 LP-2 的粘度为 35000～45000 厘泊，但在 80℃时，粘度仅为 5000 厘泊。

液体聚合物与二氧化铅或过氧化物反应，能使液体聚硫橡胶固化。其时发生聚合物的硫醇链端基脱氢，接着便是链的延伸。反应过程可如下表示：

$$2RSH+PbO_2\longrightarrow\text{—}R\text{—}S\text{—}S\text{—}R\text{—}+H_2O+PbO$$

（Ⅲ）

由此生成的一氧化铅以及二氧化铅中以杂质存在的一氧化铅可以继续引起下列反应：

$$2—R—S—S—R—+PbO\longrightarrow\underset{(Ⅳ)}{—R—S—Pb—S—R}+H_2O$$

所得的硫醇铅在热固化或同少量硫加热时，会发生氧化并生成链(Ⅲ)：

$$\underset{(Ⅳ)}{—R—S—Pb—S—R}+S\longrightarrow\underset{(Ⅲ)}{—R—S—S—R—}+PbS$$

通常，每一百份 LP 使用 3～5 份重量的 PbO_2。

高于 0.5%硫也可以引发二氧化铅的固化作用。相反地，加入脂肪酸及其盐类，在聚合物 LP 固化过程中，则会起抑制作用。例如，在聚合物 LP 中加入一份（以重量计）硬脂酸，则固化时间几乎增加一倍。

过氧化物，例如枯烯氢过氧化物(Cumene hydroperoxide)，是另一种固化剂。此时，按下列反应式进行反应：

$$2—R—SH+O\longrightarrow\underset{(Ⅲ)}{—R—S—S—R—}+H_2O$$

每一百份聚合物 LP 使用约 5 份（以重量计）氢过氧化物。碱性介质可以加速此反应，为此，可以加入少量（如 0.2 份）弱碱（例如苯甲基二甲胺或三（二甲氨基）-甲基苯酚(DMP-30)）。

还值得注意的是，为了增加推进剂的机械强度，可在聚硫橡胶中加入某种药剂（如碳黑，二氧化钛，硫化锌，锌钡白等）；为了使 PbO_2 在聚合物内分散，通常还可加入一些增塑剂。

聚硫橡胶化学公司提出下列基本化合物或 B 化合物（Base compounds 或 B compounds）的组成（以重量计）：

表 84

基本化合物的组成	LP-31	LP-2	LP-32
聚硫橡胶 LP	100	100	100
炭黑	—	30	30
炭黑或氧化锌或锌钡白	30～50	—	—
硬脂酸	1	1	1
硫	0.15	—	0.1

固化化合物或 C 化合物（Curing compound 或 C compound）的组成为：

PbO_2	50%
硬脂酸	5%
邻苯二甲酸二丁酯	45%

B 化合物与 C 化合物按每一百份的聚硫橡胶 LP 对 10～15 份的 C 化合物的比例进行混合。

聚硫橡胶化学公司将聚合物 LP-2 和 LP-32 在 26.7℃(80°F)下固化 24 小时，然后在 175～190℃(287～310°F) 下加压 10 分钟，得到下列特性值（表 85）。

按此法得到的固化聚合物对汽油、水和乙醇这些溶剂有非常高的抵抗力；但它们在酮类、酯类（醋酸乙酯）和四氯化碳中会发生溶胀并吸收这些溶剂。

表 85

	LP-2	LP-32		LP-2	LP-32
抗张强度(磅/吋²)	500	550	抗高温性能(°F)	275	275
300%模数(磅/吋²)	350	250	抗臭氧性能	极好	极好
新月状撕裂指数	125	145	抗日光性能	极好	极好
肖氏A硬度	50	45	抗老化性能	极好	极好
低温挠性(°F)	−65	−65			

4-2-3 含聚硫橡胶复合推进剂的火箭装药的制造工艺

含聚硫橡胶复合推进剂的火箭装药制造工艺的特征，是半液体的混合物直接铸入火箭药室，药室内部衬有绝缘层，药剂紧密地粘附在绝缘层上（“壳体粘结”装药)。这是一种非常便宜和快速的制造方法。

有人[5]叙述了聚硫橡胶化学公司的红石兵工厂所使用的制造步骤：

① 药室准备；

② 氧化剂准备；

③ 混合；

④ 浇铸；

⑤ 固化；

⑥ 完成及检验。

1. 药室准备(壳体粘结推进剂)

系将火箭药室（燃烧室）本身用作模子，故药室的内表面必须非常仔细地进行清洁处理，以便推进剂能很好地与它粘结。先将药室所有的铁锈或杂质用钢丝刷或喷砂法除去。随后，将经过上述操作而留下的一些松散的颗粒物以及可能存在的油腻或油，用蒸汽脱脂法把它们除去，三氯乙烯是最常用的脱脂剂。对大型装置，可将溶剂直接注入药室内，然后转动药室，同时进行擦洗（图 109)。

大多数推进剂制造厂在药室表面涂覆一层绝缘衬里，以保护金属壁。推进剂本身在大部分燃烧期间是一个绝热体。所以，衬里一般只在最后燃烧终止期间作为一个绝热体。衬里的另一重要功用是它能防止装药与金属壳体粘合不良之处的外部燃烧。用推进剂中使用的同样的粘合剂（但不加氧化剂）可以作成有效的衬里。它一般是喷射上去的，随后再在高温下通过简短的固化处理在原地进行聚合。这种薄层衬里对推进剂的粘结提供了优良的表面。

准备药室的同时，也要准备好型芯或叫“提升器”，作为药柱内孔成型用的模型。型芯可以在浇铸以前放入火箭药室内，用特殊的支架保持在适当的位置上，但通常，型芯是在推进剂浇铸后加入的。精确调整型芯的位置是极端重要的。图 110 所示的是星形型芯。

2. 氧化剂的准备

在复合推进剂中，无例外地采用无机氧化剂，这些无机氧化剂的性质已经讨论过。有人[13]提出，应注意磨细的高氯酸钾的颗粒大小在复合推进剂中的重要性。这些物质的研磨必须特别小心。

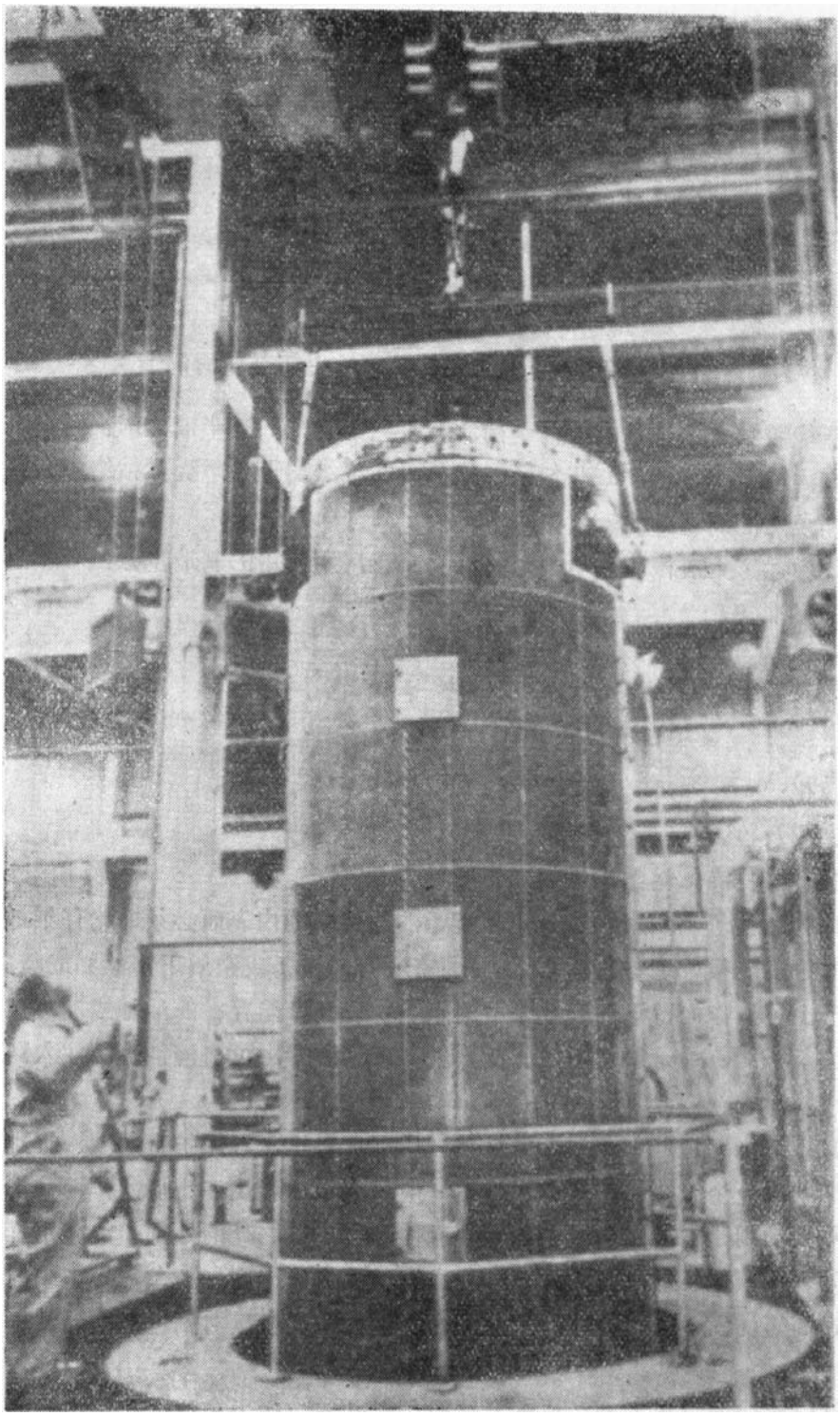


图109　火箭药室将浸入蒸汽脱脂槽中清除油腻和油[11]

利用吸磨机，并且在控制湿度的条件下进行操作，可以得到2～10微米的均匀颗粒。氧化剂只研磨每一批所需要的量，磨细的氧化剂也决不能保存，因为细粒的氧化剂会“结块”，并凝结成大块。这种研磨操作不是没有危险的，因而必须极端小心，特别是对于高氯酸盐。

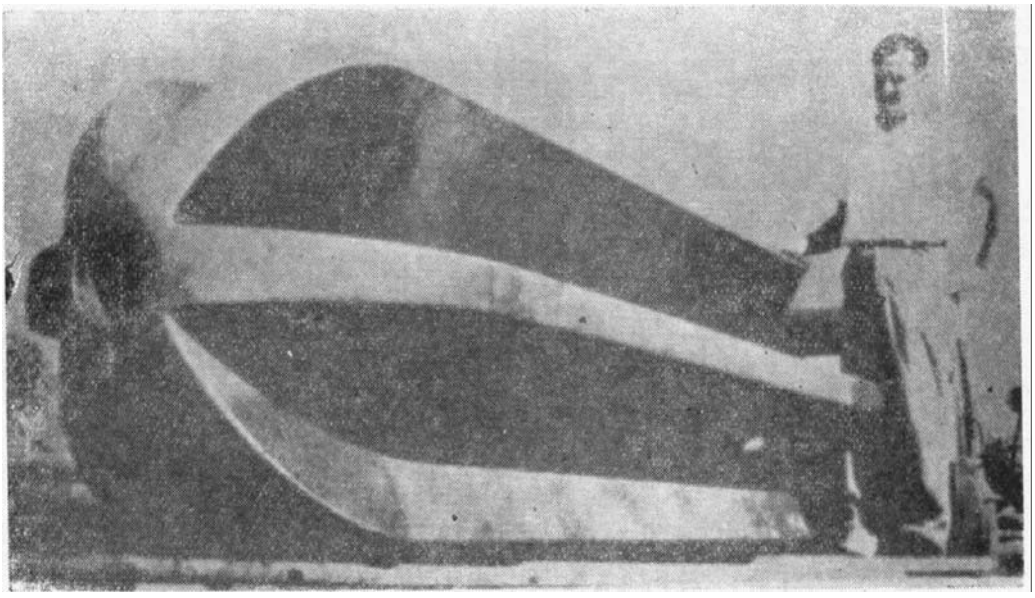


图110　星形型芯的装药[12]

3. 混合

"预混物"是将燃料粘合剂（即聚硫橡胶推进剂中的聚硫橡胶）与必需的固化剂、惰性添加剂和弹道改良剂，在双动桨叶混合机内进行混合而成。混合机有一桨叶随轴转动，轴离混合机中心有一定距离。轴转动时，桨叶也绕混合机的中心轴而旋转，这样，桨叶便在混合机的各部分依次起作用。图111表示工作中的桨叶混合机（不同的燃料粘合剂需要不同的混合装置）。当预混物完全混合好后，转移到较大的混合机中。

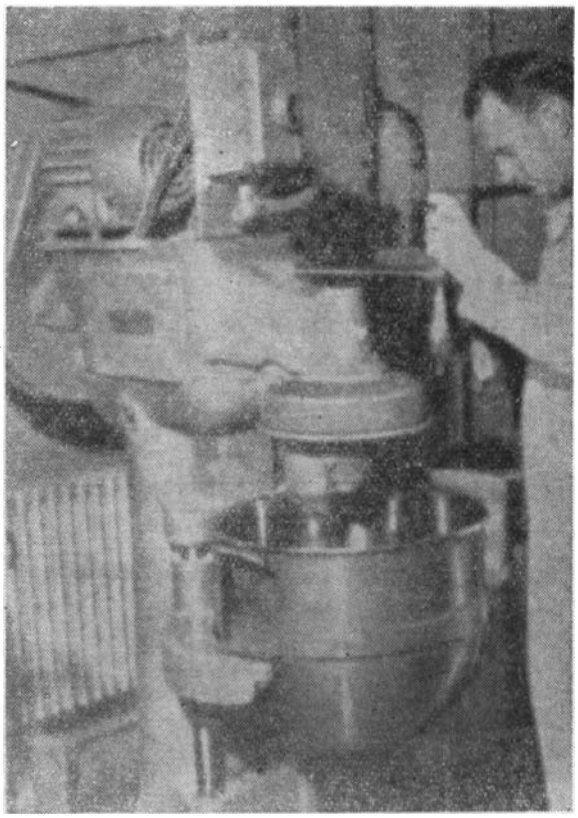


图111　预混聚硫橡胶推进剂的双动桨叶混合机[5]

最后混合是在无烟药制造中广泛使用的那种大型 Werner-Pfleiderer（或 Baker-Perkins）式封闭混合机中进行的（图206）。对聚硫橡胶推进剂，采用容量高达2000磅的混合机。当预混物加入混合机后，再加入最后研磨好的氧化剂。这种物料通过一密闭容器送往混合机，并在加入混合机中时须保持容器和混合机与外界的空气隔绝。混合在一定的温度下进行，直至混合均匀为止。混合的持续时间与所使用的物料有关。混合后的物料极为胶粘，但仍可倾注。将物料倒入传送容器中，以便运到浇铸室（图112）。在浇铸前须在真空下抽去物料中的空气，以保证其均匀的燃烧特性。

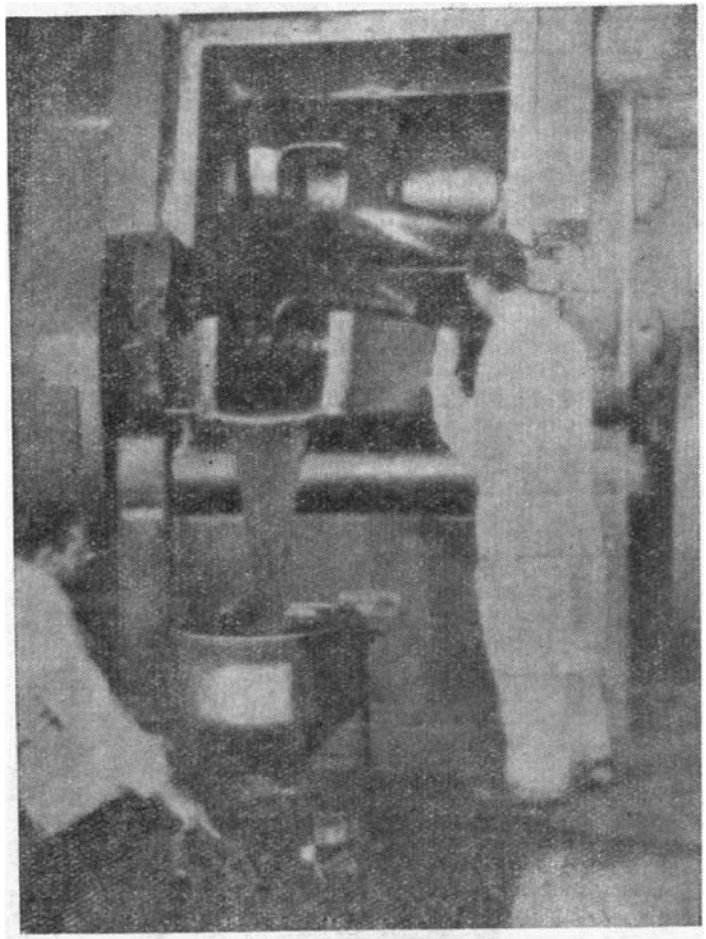


图112　将推进剂从混合机倒入传送容器[5]

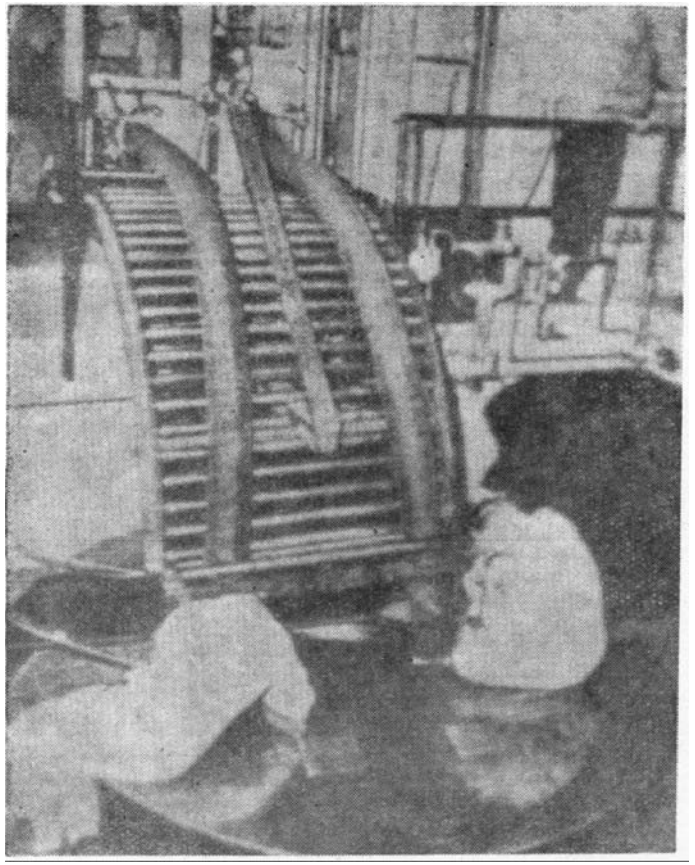


图113　把推进剂浇铸到星形型芯的周围[11]

4. 浇铸

将推进剂装入火箭燃烧室中有几种方法，它可以通过一根伸到药室内部的长管("插入式")或者通过箱的底部加入。物料可在型芯周围铸入药室中（图113）或者在推进剂铸入火箭药室后再将型芯伸入药室中。然后，将已装药的发动机药室送到固化烘箱去。

5. 固化

将装好药的药室放在烘箱内，以一定的速度把温度逐渐升高到指定值（有时高达150℃），并在此温度下保持一定的时间，然后使烘箱温度降至室温，再将药室从烘箱中取出（图114）。固化速度和固化时间必须仔细地控制，以使药柱获得合适的物理性能和弹道性能。固化完成后，除去型芯，切掉多余的药。此时，"药柱"准备做最后检验。

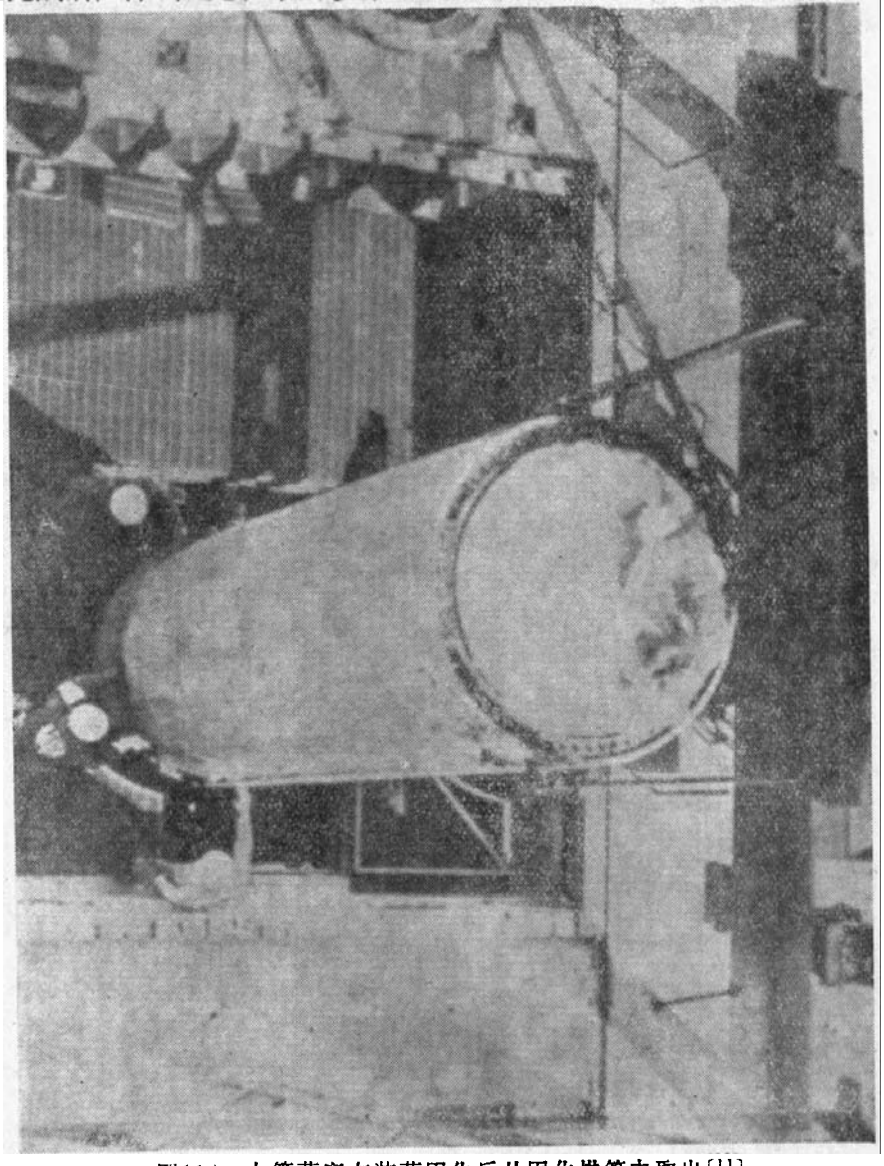


图114 火箭药室在装药固化后从固化烘箱中取出[11]

6. 检验

在制造过程中，检验是极为重要的。通过化学分析，保证大多数组份的质量在规定的范围以内。在浇铸前，用目力检查药室表面和衬里情况。对氧化剂的颗粒大小，应用筛分分析来检查。对大多数塑性材料来说，产品性质的控制只能通过仔细地控制影响物质聚合

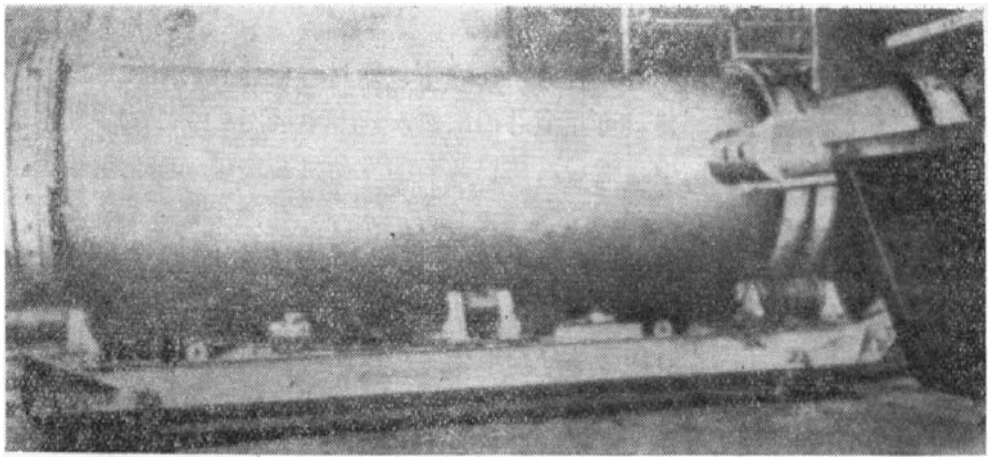


图115　65.5吋直径的浇铸推进剂的X射线检验[11]

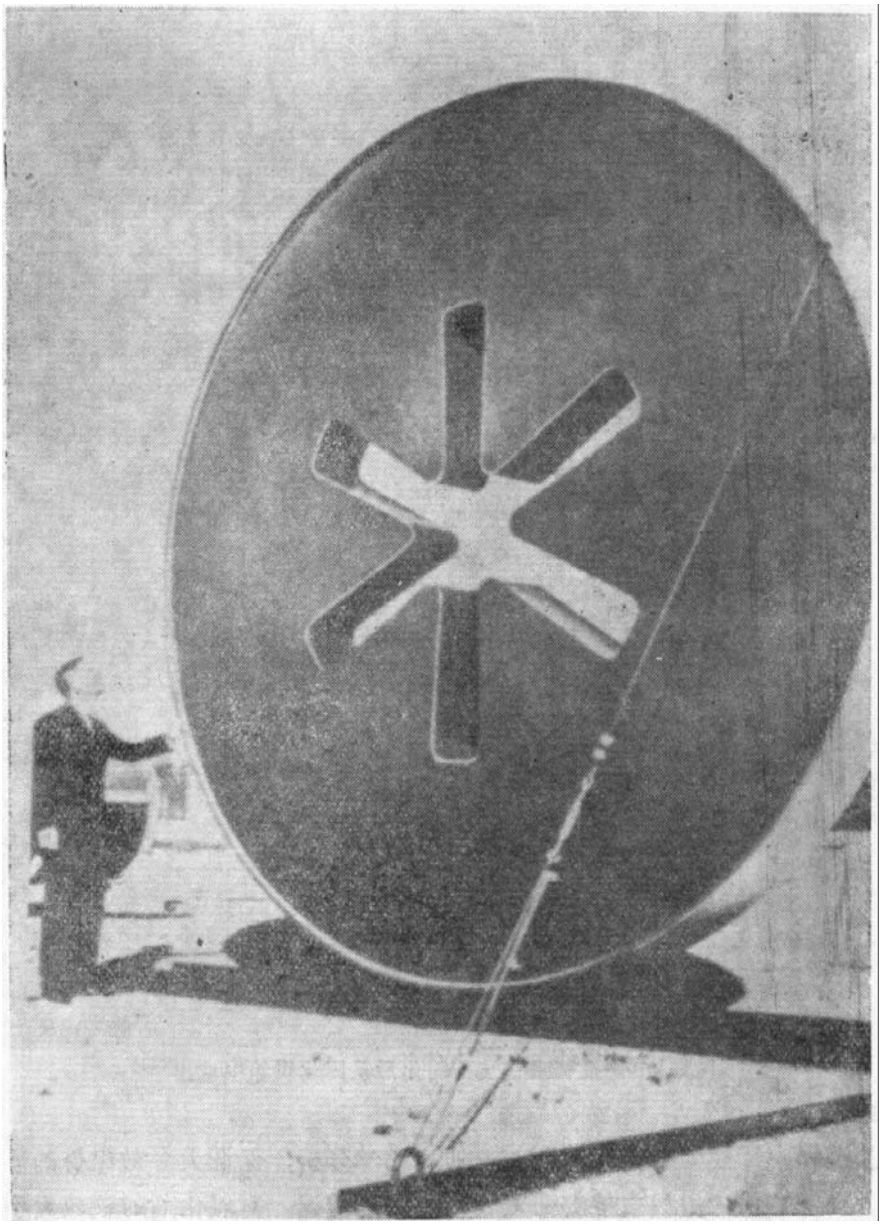


图116　直径为14呎、长为63呎的火箭用的聚硫橡胶推进剂药柱的剖面图[14]

的因素来得到保证。温度、时间、混合速度和组份的数量都是重要的因素。

物料一旦混合，则对每个组份进行定量分析便非常困难，特别是当固化完成以后更是如此。固化以后，推进剂药柱和药室要通过一系列的检验，包括称量、射线照像检查、X射线检查（图115）、荧光检查、量规测量以及用光学比较仪核样等。小型火箭最后检验时可对任一试样进行静止试验或飞行试验。对于大型火箭，这样的试验非常费钱，所以要压缩到最小量。

贮存安定性的检验对硝酸酯火药来说是非常重要的，但对于复合推进剂，则情况不同。复合推进剂与硝化纤维素不同，它们不发生自动分解。但是，复合推进剂在贮存期间，特性会发生变化，它们的燃烧性质和物理特性（例如抗张强度）会随时间而不断地改变。推进剂组成和固化技术改进之后，可以大大地减少这些变化。图116所示的是一种直径为14呎的火箭用的聚硫橡胶推进剂“药柱”的剖面图。

4-2-4 高氯酸盐与其它弹性体的混合物

在聚硫橡胶可能的代用品中，可提及的是合成橡胶，人们特别推荐了丁二烯-苯乙烯共聚物与高氯酸钾或高氯酸铵的混合物。

然而，目前对这些组成的制造方法和性质仅有有限的资料。

最近介绍的作为复合推进剂可燃组份的各种弹性体中，聚氨酯是特别重要的和有希望的[15]。用于聚氨酯橡胶燃料粘合剂的三个主要合成嵌段是：二异氰酸酯，低分子量的三醇和长链的二醇——即端基为羟基、分子量为1000～2000的线型有机化合物。

由氧化乙烯和四氢呋喃衍生的新共聚物二醇制得的线型聚氨酯，具有优良的物理性能[16]。

制造聚氨酯推进剂的主要问题，在于确定这样的一个温度，在该温度时液体的、未固化的推进剂具有均匀的稠度，这种稠度是得到重现的弹道性能所必需的。

4-2-5 高氯酸盐与塑料的混合物

在这些混合物中，塑料不仅是可燃组份，而且还作为粘合剂以增加装药的机械强度。在这些塑料中，下列物质近来已引起人们相当的注意：甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯。

也有人提及采用聚乙烯。到目前为止，叙述得最多的是那些含甲基丙烯酸甲酯的混合物。含高氯酸铵的混合物称为Aeroplex N，含高氯酸钾的混合物称为Aeroplex K。

在有关这些混合物的理化性能方面的几篇文献中，文献[17]是值得注意的，该文包括了多种聚甲基丙烯酸甲酯与高氯酸钾的固体物理-化学混合物的数据。

该文作者得出的数据列于表86中。

表 86

组份（%重量）		密度	比热	分解热	火焰温度	延滞期20秒的发火温度	在下列压力下的燃速（厘米/秒）		
聚甲基丙烯酸甲酯	$KClO_4$	（克/厘米^3）	（卡/克·度）	（千卡/公斤）	（°K）	（°K）	30大气压	50大气压	100大气压
20	80	1.88	0.241	800	3750	925	1.41	—	—
22.5	77.5	1.88	0.247	832	3770	927	1.43	2.34	5.48
25	75	1.86	0.254	859	3778	930	1.38	2.33	—
30	70	1.82	0.267	828	3518	936	1.17	2.12	—

上述混合物的火焰温度非常高，这是值得注意的。在大多数硝化纤维素或硝化甘油无烟药中，火焰温度是相当低的：2000～3000°K。

最近已注意到可能使用醇酸型聚酯树脂作为复合推进剂的可燃粘合剂。已有人提出使用由马来酸、己二酸或邻苯二甲酸制成的聚酯树脂。它们的主要优点是，当加入苯乙烯或邻苯二甲酸二烯丙酯时，它们能在冷状态下固化。因此，固化装药可以在比较低的温度下完成。

这些粘结剂具有使推进剂制造容易和得到均匀产物来说是非常重要的性能。例如，它们在浇铸时具有低的粘度而无固体沉降，在完全低温固化时具有足够的活性，并在聚合时放出少量的热（例如：比丙烯酸甲酯聚合热低得多）。

在有关本课题的少数几个报告中，文献〔3〕是值得注意的。该文讨论了75%NH_4ClO_4和25%聚酯与苯乙烯混合物的燃烧机理。还有人[18]研究了各种可燃物质与高氯酸钾（重量比为20/80）混合物的热分解，所得的结果也是很令人感兴趣的。可燃组份包括沥青和由不饱和酸（马来酸）或饱和酸制成的聚酯树脂。

高氯酸钾与某些可燃组份的混合物在经过一定的诱导期或“时间延迟”之后发生爆炸的温度可见表87。

表 87

可燃组份	温度 (℃)	诱导期 (分)
沥青	320	75
饱和聚酯树脂	340	10
不饱和聚酯树脂	290	32
聚乙烯	440	15
石蜡油	440	56
淀粉	265	4
棉短绒	215	5
石墨	305	2
活性碳	315	3
炭黑	440	3

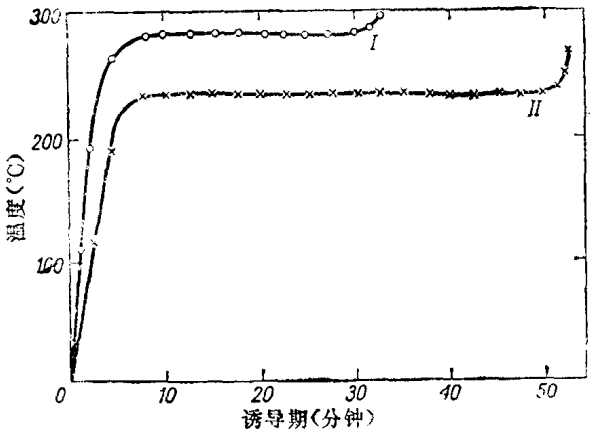


图117 高氯酸钾与某些可燃物质的混合物的低温爆炸[18]

Ⅰ—与聚酯树脂(恒温器温度296℃)；
Ⅱ—与乙二醇(恒温器温度241℃)。

在加热到296℃的恒温器中，$KClO_4$与不饱和聚酯树脂的混合物样品的爆发点与时间的关系示于图117中（曲线Ⅰ）。此曲线类似于在有催化剂硝酸存在时，在41℃下对硝化甘油加热所作出的曲线（参阅第Ⅱ卷图11）。样品在恰好爆炸前的温度为298℃，即比周围温度只高2℃。曲线Ⅱ为高氯酸钾与乙二醇混合物的类似实验的结果。

有人肯定地指出，将氯酸钾或氯酸锂加到这些混合物中，其爆发点不变，但诱导期缩短。

还有人[19]研究了高氯酸钾与木炭混合物在300～360℃下的放热分解。

最近发表了美国航空喷气通用公司的一些关于复合推进剂工艺方面的资料[20]。将高氯酸铵研磨到颗粒大小为1到200微米，然后混合成含有不同颗粒大小的混同物，它能获得最好的机械性能和弹道性能。高氯酸铵再与液体聚丁二烯-丙烯腈燃料、液体增塑剂和铝粉

混合（图118）。发动机壳体内部用防锈化合物包覆，以用硅石充填的腈橡胶绝缘，最后用类似于推进剂燃料和粘合剂的聚丁二烯橡胶聚合物衬里（图119）。聚合物用通常的方法固化。推进剂的浇铸是通过从浇铸锅到发动机壳体的“插管”来进行的（图120）。

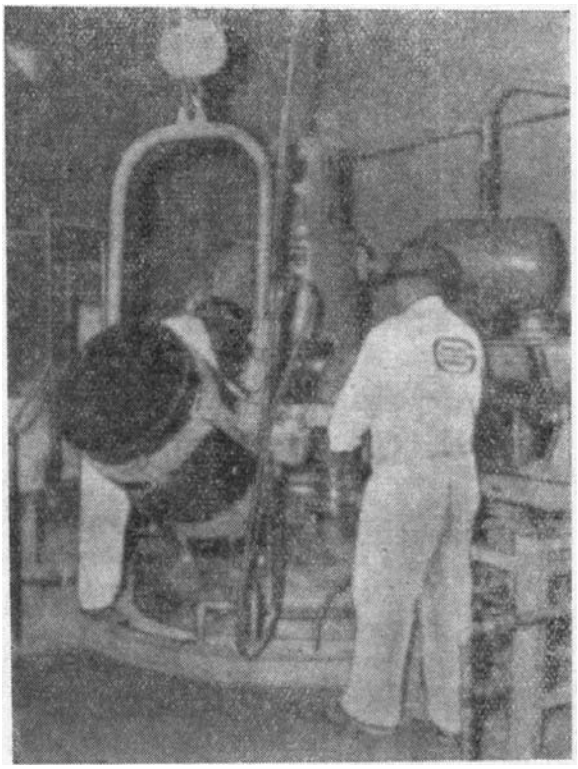


图118　高氯酸铵与液体聚合物、增塑剂或铝粉预混[20]

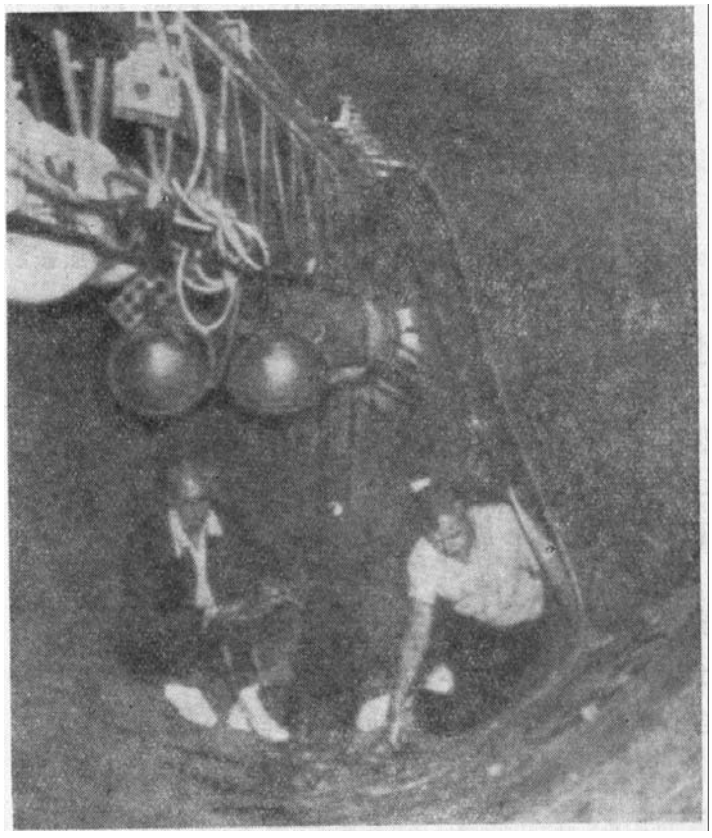


图119　壳体的准备[20]

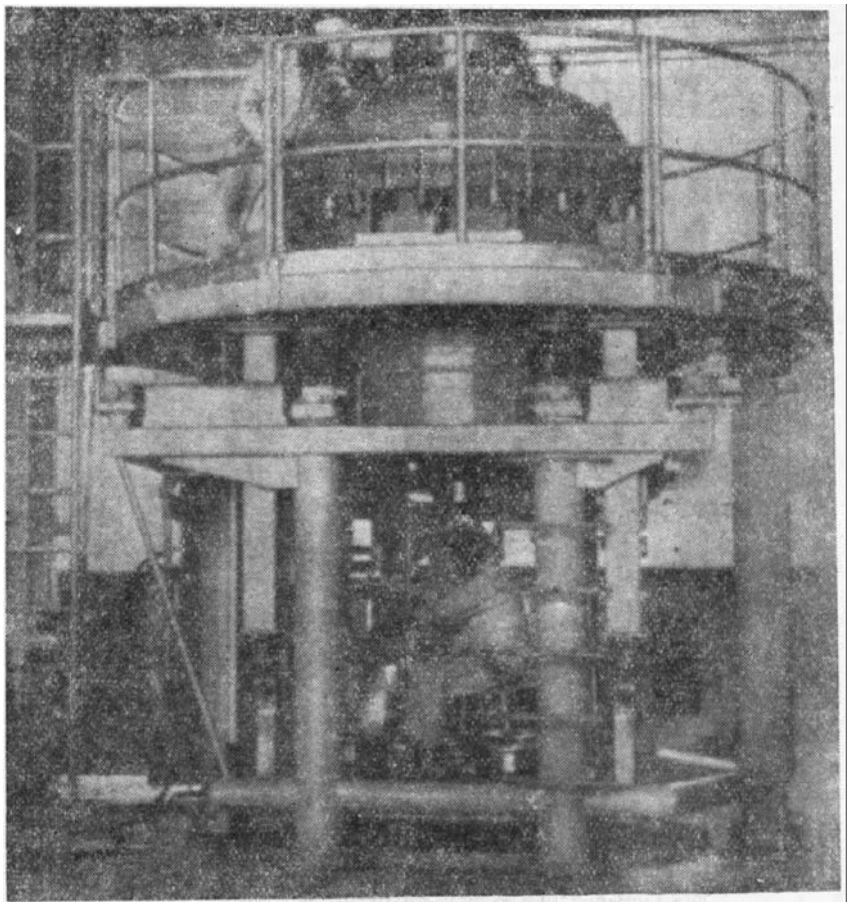


图120　从浇铸锅(在顶部)通过"插管"将推进剂浇铸到壳体[20]

§4-3　含硝酸铵的混合物

最近有人提出将含硝酸铵的混合物作为火箭推进剂用的材料。

按照文献[21]的叙述，重铬酸钾是促使硝酸铵分解的一种有效的催化剂。有些研究者[22]发现，以硝酸铵为主要成分的复合火箭推进剂应当含有重铬酸铵，它有助于硝酸铵开始分解，并继续维持这种分解。

这些研究者还提出使用含硝酸铵的可熔混合物（第205页提及的该类混合物）来浇铸推进剂"药柱"。具有高密度的管状药柱适用于小口径火箭。

二种这一类型的混合物的组成见表88。

这类混合物的密度约为1.7。分解时，每公斤放出1150～1350升[⊖]气体。

表　88

	氧化混合物	完全燃烧的混合物
NH_4NO_3	72	58
$NaNO_3$	16	—
NH_4Cl	4	—
硝基胍	—	11.6
氰基胍	—	7.2
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	8	8
熔点(℃)	115～120	105

其它混合物含有硝酸铵（例如用重铬酸铵活化的）和可燃组份，可燃组份也作为粘合剂。

⊖ 原文误为1150～1350毫升。——译者注

关于这些混合物的组成目前知道得很少。

美国菲利浦石油公司[23]研究了由硝酸铵作为氧化剂和橡胶作为可燃物和粘合剂组成的推进剂。该类橡胶由合成橡胶和一些典型的橡胶拼料，例如炭黑（为了改进橡胶的机械特性）、促进剂和抑制剂（为了防止氧化）组成。为了使橡胶有足够的塑性，以便在混合时得到相当均匀的组成，可往其中加入一些增塑剂。

由于硝酸铵是分解比较缓慢的氧化剂，可往其中加入少量的如重铬酸钾一类的催化剂。

推进剂的组成如下：

硝酸铵	83%
燃烧催化剂	2.3%
合成橡胶	10%
炭黑	2%
固化物质	0.4%
增塑剂	2.0%
抑制剂	0.3%

这种推进剂的制造包括下列各工序。

1. 研磨

将硝酸铵研磨成颗粒大小为 5～500 微米的颗粒。研磨的细度可控制混合物的燃速。

合成橡胶与诸如炭黑、增塑剂、促进剂和抑制剂这类组份的混合是在橡胶工业中通常使用的滚筒上进行的。

2. 最后混合

将研磨过的硝酸铵和燃烧催化剂加到制好的燃料（同时也作为粘合剂）中这一最后混合阶段是在加热到 50～60℃的滚筒之间进行的，混合温度不得高于 60℃，持续时间为0.5～2 小时。

3. 压伸

热的、均匀的药团在无烟药所用的那种水压机中压制成型（图121），它通常是十字形截面的。切药机将压伸的药柱切成所需的长度。十字形臂的外表面用不易燃烧的物质(例如厚 1.5～5 毫米的增塑的醋酸纤维素或聚苯乙烯条状物）包覆，并胶接在适当位置上，以防止表面不均匀燃烧。

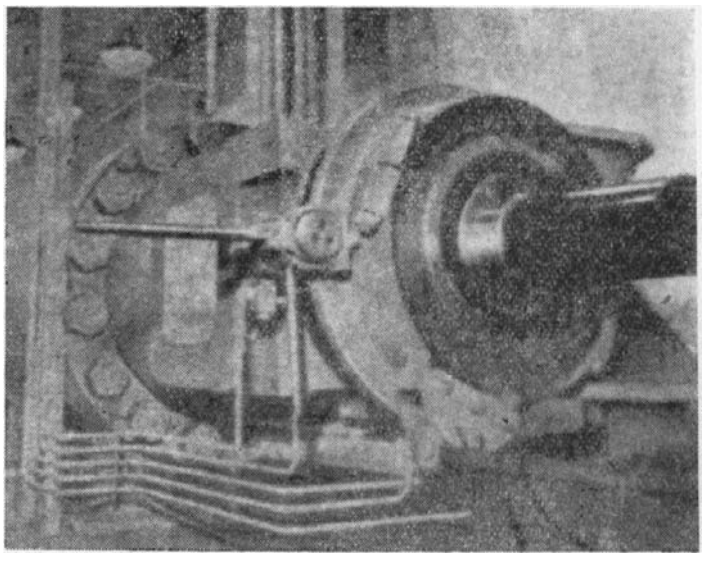


图121 压伸硝酸铵复合推进剂的压伸机[5]

4. 固化

制造推进剂的最后操作是粘合剂的固化。固化系将成型材料放在 80～110℃的固化烘箱中加热 16～48 小时。这一操作的温度和持续时间与混合物的组成、装药的大小和所需的物理特性有关。

固化后，装药获得它们的最后尺寸。但在有些火箭中允许有大的尺寸公差，因此，可以在固化之前即确定最后的尺寸。

有人[24]叙述了含聚酯苯乙烯-丙烯酸甲酯粘合剂的浇铸硝酸铵推进剂。

AMT-2011 推进剂的典型组成为：

硝酸铵	72.79%
Genpol A-20 聚酯树脂	9.79%
丙烯酸甲酯	12.22%
苯乙烯	2.22%
甲基乙基甲酮	0.49%
辛酸钴（1%苯乙烯溶液）	0.25%
卵磷脂（10%苯乙烯溶液）	0.25%
重铬酸铵	1.99%

粘合剂本身（Genpol A-20聚酯树脂、苯乙烯和丙烯酸甲酯）应与必要的聚合催化剂（甲基乙基甲酮的过氧化物）和促进剂（辛酸钴或环烷酸钴）混合

粘合剂的粘度可用改变聚酯对单体的比例来调整，以便得到可浇铸的混合物(图122)。卵磷脂是用来降低粘度的。

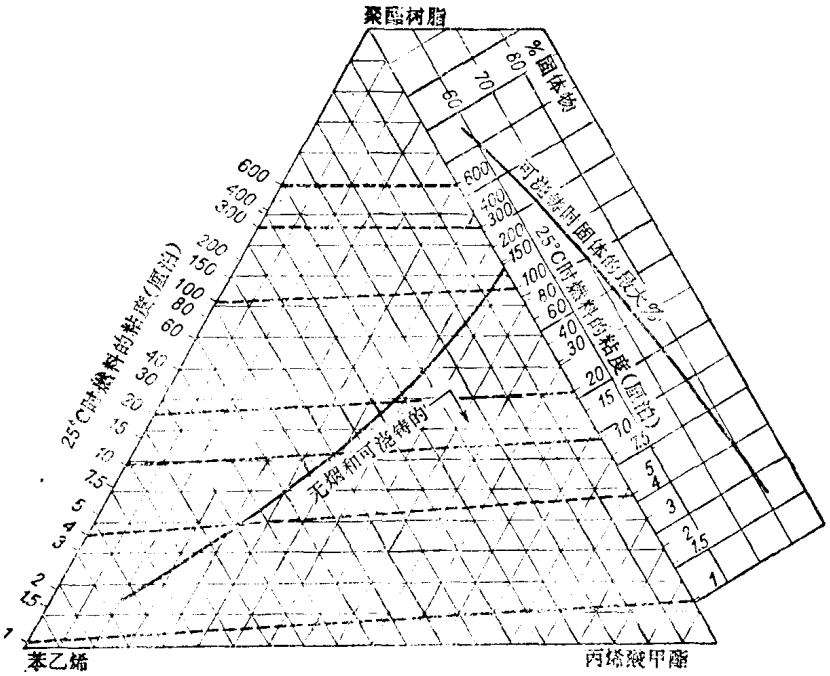


图122　粘合剂组成和粘度[24]（无烟和可浇铸的混合物用箭头表示）

混合物中氧化剂的比例可以高达82%，这是使混合物仍具可倾注性的极限。要使固体氧化剂的含量这样高，就要选择特殊颗粒大小的硝酸铵。使用二种不同大小的颗粒，其中70%是粗粒的，30%是细粒的（细颗粒的大小约为粗颗粒大小的1/6），可以得到假密度高的氧化剂，此时只要少量（18%）未固化的粘合剂就足以得到可浇铸的推进剂。

加入第三种颗粒大小显然不同的组份，粘合剂的比例可以进一步增加。

表89　以硝酸铵作为氧化剂的典型推进剂配方

	可浇铸的　(%)	可压伸的　(%)
液体聚合物	10.8	—
橡胶聚合物	—	12.0
填料	—	2.5
增塑剂	3.0	2.5
固化剂	1.0	0.5
抗氧化剂	0.2	0.4
金属粉	16.0	—
氧化剂	68.0	80.0
催化剂	1.0	2.1

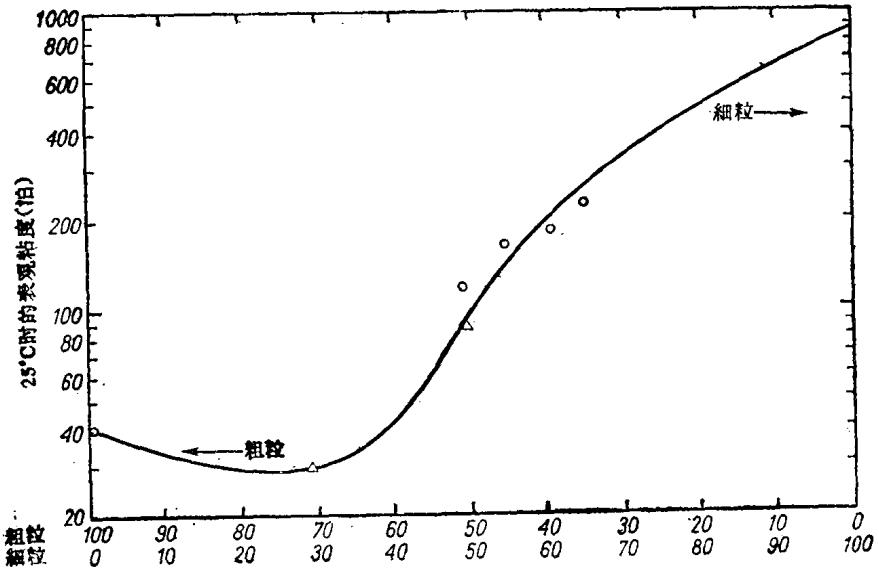


图123　细粒和粗粒硝酸铵掺合物对含64%(体积)固体物和0.025%(重量)卵磷脂的推进剂粘度的影响[24](粘合剂粘度为20厘泊)

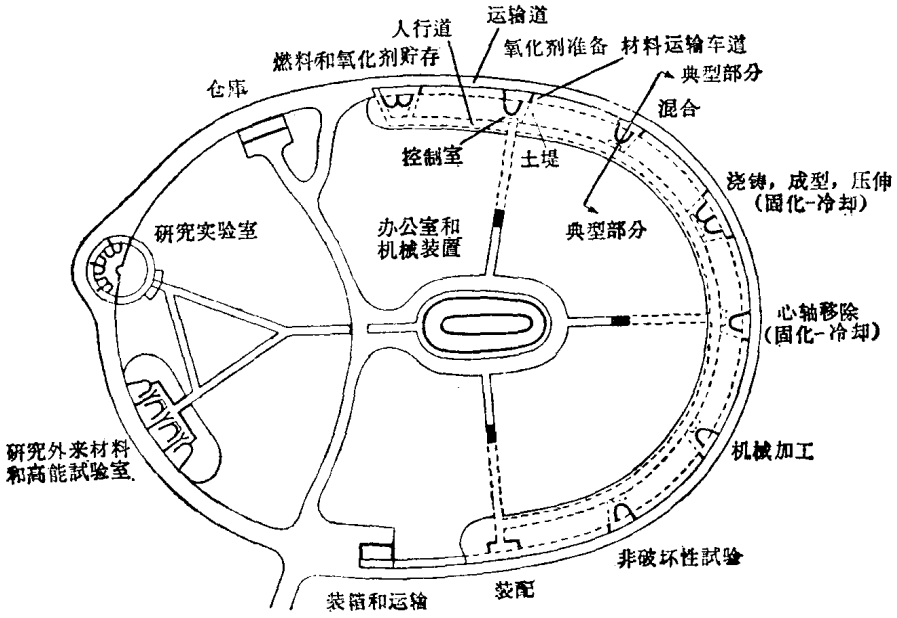


图124　硝酸铵复合推进剂的工厂布置图[25]

化学计算量的混合物是由92%硝酸铵和8%燃料组成。

此混合物的比冲相当低，在1000磅/时^{2}压力时约为190秒。

这类推进剂可用于飞机上，作为辅助动力装置或紧急动力装置（喷气助推器）。在−75～180°F（即−59～82℃）温度范围内，其性能良好。

文献〔25〕报导了二种可浇铸的和可压伸的硝酸铵推进剂的典型配方(表89)。

硝酸铵推进剂工厂的布置见图124。

这类推进剂有几个优点：无烟，无腐蚀性和无烧蚀性，并且具有低的燃速和低的火焰温度。

§4-4 复合推进剂各组份混合的新方法

文献〔26〕报导，最近，美国海军推进剂工厂研究了将固体复合推进剂各组份连续气动混合的方法。固体和液体组份（分别为氧化剂和预聚物）是通过多孔管气动运输的，而通过各孔流入管中的空气则产生湍动混合。这种方法可见图125。

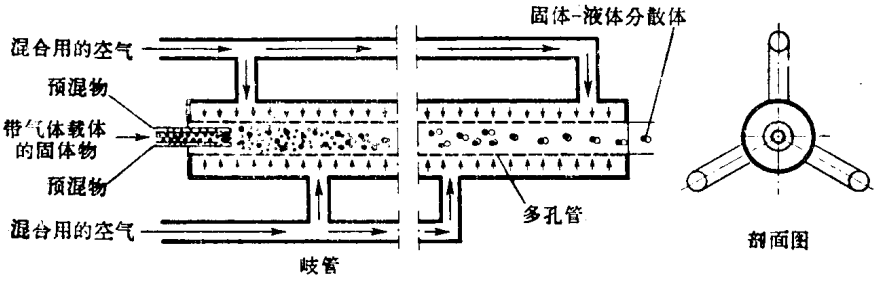


图125 复合推进剂各组份的连续混合器〔26〕

离开混合装置后的混合物必须除去空气。在推进剂真空浇铸和固化前，用离心分离器从固体-液体分散体中除去空气。

使用连续方法的主要目的是为了高度安全，而且产量高。连续混合时，在任何一个给定时间内，只有非常小量的物料存在于混合器中，而且这些组份相互接触还不到1秒钟。当在混合器中只处理1磅物料时，每小时的产量即可达5000磅。

作为载体的气体任意地移动固体和液体小滴，从而使各组份良好的混合。气体也能防止物料粘在管壁上。当固体颗粒和在一起的液体小滴通过管子移动时，两相间不出现参差不齐的径向分布。

文献〔2，3〕报导了含硝酸铵混合物燃烧机理的广泛研究的情况。

这些研究是以推进剂燃烧的“双温度”理论为基础的。

按照此理论，假定在含硝酸铵的复合推进剂中，由于生成氨和硝酸所引起的吸热反应，氧化剂在温度约600°K时开始气化。然后，这些气体产物进行放热的氧化还原反应，从而在燃烧物质的附近得到约1250°K的火焰，此温度引起有机粘合剂热解，而此反应的气体产物再与氧化剂热解的气体产物反应，便在离装药表面一定距离处得到约2400°K的热火焰。

图126是表示这一机理的简图。

有些人〔3〕研究了多种硝酸铵和不同分子量的聚苯乙烯的混合物，并用实验方法测定了

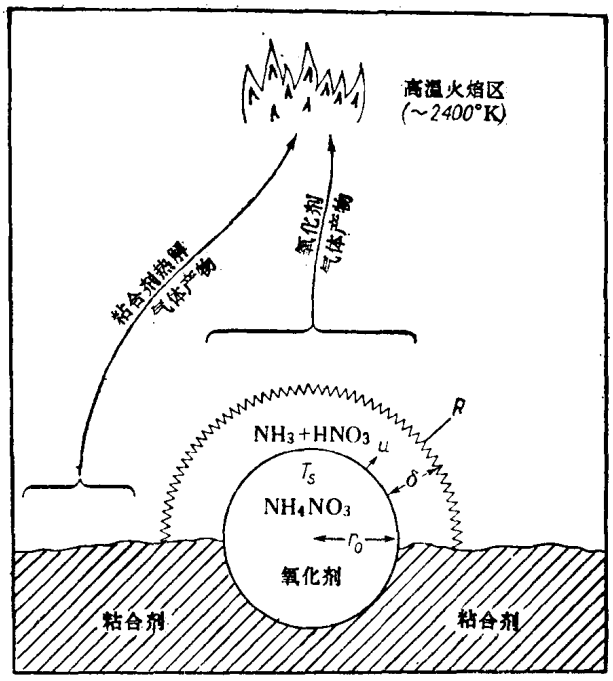


图126 含硝酸铵的固体复合推进剂燃烧的热层模型[2]
R—氧化还原反应火焰区(温度T_f)；u—气体速度；δ—热层的厚度；T_s—氧化剂颗粒的表面温度；r_0—氧化剂颗粒的半径。

氧化剂表面的平均温度（573～599°K)和粘合剂表面的平均温度〔低分子量聚苯乙烯(分子量＝142000)的温度为796°K，高分子量聚苯乙烯(分子量＝500000)的温度为979°K〕。

在甲基丙烯酸甲酯的混合物中，相应的温度为562和950°K。

在聚酯-苯乙烯共聚物的混合物中，氧化剂的温度为582°K，而共聚物的温度为1020°K。

有些研究者在研究硝酸铵与聚酯-苯乙烯-丙烯酸共聚物和硝酸铵与丁二烯-苯乙烯共聚物的混合物时也得到了类似的结果。

上述研究者还提出，相同的机理也可应用于高氯酸铵与丁二烯-苯乙烯共聚物的混合物中。

在压力为1000磅/吋^2（约67公斤/厘米^2)、温度为60°F（约15°C）时，硝酸铵与聚合物的混合物的燃速在0.21～0.36厘米/秒范围内。

§4-5 其他复合推进剂及其特性

4-5-1 几种推进剂的特性

文献〔27〕收集了多种复合推进剂的数据，可见表90。

文献〔27〕还列出了另一种推进剂的一些数据，该推进剂系介于复合推进剂和双基推进剂之间，由高氯酸铵和硝化甘油-硝化纤维素火药（双基药）组成。

该推进剂具有非常高的比冲，I_s＝250～255（压力为70公斤/厘米^{2}时)；并具有高的燃速，v＝17.3毫米/秒（压力为70公斤/厘米^{2}时)。其指数n＝0.45，密度为1.75。

表90 某些复合推进剂的特性[27]

氧化剂	NH_4ClO_4	NH_4NO_3	NH_4ClO_4	NH_4ClO_4	NH_4ClO_4	NH_4ClO_4
可燃粘合剂	聚丁二烯	醋酸纤维素	聚氨酯	聚氨酯	聚酯	聚氯乙烯
燃烧压力(公斤/厘米^2)	1～140	1～140	1～140	14～125	30～140	1～120
在p=70公斤/厘米^{2}时的比冲I_s	250	171	238	236	178	225
在p=70公斤/厘米^{2}时的燃速(毫米/秒)	11.9	2.2	5.8	12.2	17.5	6.5～13.5
方程$V=kp^n$中的指数n	0.236	0.50	0.5	0.479	0.69	0.4
密度	1.74	1.55	1.72	1.74	1.88	1.64

4-5-2 含苦味酸铵的混合物

在第二次世界大战期间，在本书作者的提议下，英国研究了以苦味酸铵为主要组份的火箭推进剂。这些混合物也含有硝酸钠或硝酸钾和可燃粘合剂。

在美国也采用过类似的混合物。有人[6]列举了下述两种混合物的组成（表91）。

文献[28]是最近评论有关固体火箭推进剂的专利文献。

表91 苦味酸铵推进剂的组成

组份	名称	
	NDRC EJA型 218B	NDRC EJA型 480
苦味酸铵	46.6	46.4
硝酸钠	46.6	46.4
Buramine树脂❶	5.2	—
乙基纤维素—arochlor❷	—	7.2
Santicizer8❸	1.6	—

❶ 热固性的尿素树脂或密胺树脂。

❷ Arochlor——氯化联苯。

❸ 一种增塑剂。

§4-6 复合推进剂的爆炸性能

含有弹性体（聚硫橡胶，聚氨酯）的复合推进剂不易爆轰，这是由于它们的非多孔结构所致[29]。

多数浇铸推进剂装药也具有非常高的密度，因此它们也是难以爆轰的[30]。当它们是碎片并放入非常密闭的容器中时，才易于爆轰[31]。

参 考 文 献

1. E. MISHUCK and L. T. CARLETON, *Ind. Eng. Chem.* **52**, 755 (1960).
2. R. F. CHAIKEN, *Combustion and Flame* 3, 285 (1959).
3. W. H. ANDERSEN, K. W. BILLS, E. MISHUCK, G. MOE and R. D. SCHULTZ, *Combustion and Flame* 3, 301 (1959).
4. W. R. MAXWELL and G. H. S. YOUNG, *J. Roy. Aeron. Soc.* **65**, 252 (1961).
5. F. A. WARREN, *Rocket Propellants*, Reinhold, New York, 1958.
6. A. J. ZAEHRINGER, *Solid Propellant Rockets*, American Rocket Co., Wyandotte, 1955.

7. T. L. SMITH, *Ind. Eng. Chem.* **52**, 776 (1960).
8. R. T. LANDEL and T. L. SMITH, *J. Am. Rocket Soc.* **31**, 599 (1961).
9. Thiokol Chemical Corporation, Trenton 7, New Jersey, *Liquid Polymer LP-31* and *Liquid Polymers LP-2 and LP-32.*
10. G. GÖBEL, *Kunststoffe* **49**, 56 (1959).
11. P. R. DYKSTRA, *Thiokol Astronaut* **3**, No. 2, 5 (1961).
12. J. C. CHAPMAN, *Thiokol Astronaut* **1**, No. 1, 3 (1959).
13. C. HUGGETT, Combustion of Solid Propellants, Section M in *Combustion Processes*, Ed. B. LEWIS, R. N. PEASE and H. S. TAYLOR, Princeton University Press, Princeton, N.Y., 1956.
14. *Thiokol Astronaut* **3**, No. 1, 20 (1961).
15. H. E. MARSCH, Jr., *Ind. Eng. Chem.* **52**, 768 (1960).
16. W. J. MURBACH and A. ADICOFF, *Ind. Eng. Chem.* **52**, 772 (1960).
17. Z. ALTERMAN and A. KATCHALSKY, *Bull. Res. Israel* **5A**, 46 (1955).
18. J. GRODZINSKI, *J. Appl. Chem.* **8**, 523 (1958).
19. S. GORDON and C. CAMPBELL, *Vth Symposium on Combustion*, p. 277, Reinhold, New York, 1955.
20. *Chemical & Engineering News* **42**, Sept. 28, 50 (1964).
21. J. TAYLOR and I.C.I. Ltd., Brit. Pat. 453210 (1936); U.S. Pat. 2159234 (1939).
22. J. TAYLOR and G. P. SILLITTO, *IIIrd Symposium on Combustion*, p. 572, Williams & Wilkins, Baltimore, 1949.
23. C. F. DOUGHERTY, *Chemical & Engineering News* **35**, No. 40, 62 (1957).
24. A. O. DEKKER and G. A. ZIMMERMAN, *Ind. Eng. Chem., Products Res. and Dev.* **1**, 23 (1962).
25. B. F. GREEK, C. F. DOUGHERTY and W. J. MUNDY, *Ind. Eng. Chem.* **52**, 974 (1960).
26. *Chemical & Engineering News* **42**, Oct. 5, 48 (1964).
27. C. NAPOLY, *Mém. poudres* **41**, 331 (1959).
28. G. RÜHL, *Explosivstoffe* **13**, 8 (1965).
29. A. B. AMSTER, E. C. NOONAN and G. J. BRYAN, *J. Am. Rocket Soc.* **30**, 960 (1960).
30. D. PRICE and I. JAFFE, *J. Am. Rocket Soc.* **31**, 595 (1961).
31. Bureau of Mines Annual Rep. No. 3647 (1957); Bureau of Mines Final Summary Rep. No. 3734 (1958); Bureau of Mines Annual Rep. No. 3769 (1959); Bureau of Mines Quarterly Rep. January 1 to March 31 (1961).

第五章　矿用炸药

黑火药是一种弱炸药，将其作为一种有效的爆破炸药而言，尚嫌其作用太缓慢。因此，人们曾试图寻找一种威力更大的炸药来代替它（例如，用氯酸钾代替硝酸钾）。最初一个时期，在这方面未获进展。直至十九世纪后半期，发明了硝化甘油，才出现了改进的新希望。人们很快就发现硝化甘油是一种比黑火药威力大得多的炸药，虽然，当时未能马上弄清楚如何来充分利用它的爆炸性质。黑火药和硝化甘油两者都可用导火索点爆。黑火药起爆管曾用于起爆硝化甘油。在上述两种情况下，炸药被点燃，随后，由于炸药是在有限空间中进行燃烧，因而发生爆炸，但不是爆轰。因为硝化甘油是一种典型的能爆轰的炸药，所以，用黑药起爆，硝化甘油不能使通过爆轰可释放出的潜能得到充分利用。直至1867年发明了装有雷汞的雷管后，硝化甘油才有可能作为一种炸药而得到合适的应用。

诺贝尔发明了应用硅藻土来制造代那买特[1]（第Ⅱ卷33页），因而获得了使硝化甘油成为易于处理的固体状态的方法，这是炸药史上的一个重大发展。但硅藻土代那买特由于惰性材料硅藻土的含量太大（25%），因而未能充分利用硝化甘油的威力。爆胶[2]和以爆胶为主体的代那买特的发明进一步改进了矿用炸药。

这一领域中的另一个进展是应用硝酸铵作为混合炸药的主要成分。1867年，文献〔3〕提出了一个矿用炸药专利——Ammoniakkrut（硝酸铵炸药，参见第264页），它系由硝酸铵和5～10%的木炭混合制成的。该文献还提到在此混合物中加入10～30%硝化甘油，以便使之较易于爆轰和增加炸药的威力。与此相似，诺贝尔开始将硝酸铵加入到他所制造的代那买特中。

现在，炸药的最大应用是在煤矿的开采中。炸药也广泛地应用于采矿、采石和许多民用工程（如筑路、挖掘隧道、垦荒、开运河和河流改道等），甚至还用于灭火（如油井的爆燃）。近年来，在新油田的地震勘探中也大量应用了炸药。

在采矿、采石、岩石爆破和旧建筑物拆除等的爆破作业中，第一步是打一个圆筒形的炮眼，再装入一个或多个爆破药包（通常一个药包重100克，直径为30毫米）。第一个药包上装有一个雷管或电雷管（在煤矿中，装药只用电雷管起爆）。炮眼通常用湿粘土封堵。

煤矿炸药在处理时，以及在像煤粉一类易于点燃的物质存在下使用时，必须是安全的，并且爆炸威力是较缓的，以使煤爆破的块度均匀，而不是使煤炸成碎片。反之，在岩石爆破时，则需要较大的炸药威力，而安全因素则是次要的。

§5-1　矿用炸药安全性的研究

在采煤作业中不断增长地应用炸药，大大地增加了煤产量，但在使用黑火药的矿井中，发生了多次瓦斯爆炸。硝化甘油和现代炸药的发展并未消除这种危险。随着工业的发展和需煤量的增加，煤矿炸药的安全性问题变得更迫切和重要了，所以在十九世纪，许多国家建立了一些专门机构来研究这一问题。

虽然早在十七世纪，法国和英国的一些较早的科学机构就已报导了煤矿沼气的爆炸现象，但一般来说，科学技术界对此很少关心。1812 年，在英国有一煤矿发生了爆炸事故，有 92 名矿工死亡，此事引起了人们极大的注意，并导致在 1813 年成立了专门的协会，来防止煤矿事故。该协会于 1815 年发明了众所周知的安全灯。1849 年，英国进一步通过了煤矿检查法令，从此才真正开始了采煤的新局面[4]。1877 年，法国成立了 Grisou 委员会。开始研究在什么条件下，空气和甲烷的混合物会发生爆炸[6]。经研究发现，这类混合物在 650℃经过一定的诱导期后会发生爆炸。温度为 650℃时，诱导期为 10 秒。温度越高，诱导期越短（例如 1000℃时，诱导期约为 1 秒）。虽然任何炸药的爆温均大大超过 650℃，但爆炸所生成的气体产物由于膨胀而迅速冷却，尤其是大量的爆热在爆破炮眼壁时转化为机械功，因此，高级炸药在爆炸时不一定会产生能引起空气和甲烷混合物爆炸的温度。

爆炸产生的火焰的持续时间是另一个重要因素，高级炸药产生的火焰的持续时间极短，不足以点燃沼气。与之相反，燃烧黑火药产生的火焰的持续时间则长得多，因此是较危险的。很明显，爆炸火焰的持续时间和温度是煤矿炸药安全性的决定因素。

以 Grisou 委员会的许多实验为基础，以后法国又成立了爆炸物委员会，并在 1890 年提出了以下煤矿炸药安全规则[6]：

① 爆炸后不能产生任何易燃物质，如 CO、H_2、碳。

② 由爆热和产物的平均比热计算所得的爆温，对爆破岩石的炸药不得超过 1900℃，对煤矿炸药不得超过1500℃。

根据上述理由，黑药不能用于采煤，因为它会产生易燃残渣，而且爆温很高（约 2400℃）。

只有法国采用爆温的理论值作为安全标准，其他所有国家（最近也包括法国）都采用一种实验评价标准：将炸药样品放在模拟矿井的条件下，即在甲烷-空气混合物中或在煤尘-空气混合物中进行爆炸，而后对爆炸影响进行评价。为此，人们设计了试验巷道，以模拟矿井坑道的条件。

典型巷道（图149）是一个由熟铁制成的圆筒形或椭圆形管体，管体的一端以一块用来模拟采煤工作面的厚板封闭住，管体内装有一个钢制臼炮来模拟炮眼。包含臼炮（内装炸药）的这部分巷道用纸隔板与其余部分隔开，以形成爆炸室。然后在爆炸室中充入定量的甲烷，用 8 号电雷管使炸药装药起爆。通过沿巷道的观察孔来监视爆炸过程。

第一个试验巷道是 1880 年在德国建成的，它是一个长 35 米，截面积 2 米^{2}的椭圆形筒。以后，1890 年左右在英国建成了另一个试验巷道，它由熟铁管制成，长 101 呎，直径 3 呎，密封端至纸隔板部分（即爆炸室）的长度为 $22\frac{1}{2}$呎。臼炮口径为 $1\frac{1}{2}$吋，长 42 吋，分别做炮眼封堵和不封堵的爆炸试验[4]。

由此巷道试验作出的重要结论是，高级炸药对可燃混合物（空气-甲烷和煤尘）的点火能力低于黑火药。

本世纪初，英国采矿协会建成了另一个试验巷道[7]，该巷长达 200 米以上，直径为 2.30米，主要用来测试煤尘的爆炸性及其防止方法（例如石尘，用碳酸氢钠封堵等）。

1896 年，成立了英国内政部巷道测试委员会，该委员会的目的是确立测定煤矿炸药安全性的最佳方法。经推荐，英国内政部建立了一个试验站，并在 1897 年对列入“煤矿

许用炸药表”中的炸药开始进行试验。采用的试验巷道长27 $\frac{1}{2}$ 呎，直径 2 $\frac{1}{2}$ 呎，内充可燃介质（15%煤气和85%空气）。钢制臼炮的口径为 1 $\frac{3}{4}$ 吋。

用干的粘土封堵炮眼。

1911 年，上述英国内政部试验站迁至另一地方，并在该地建立了一个新的试验巷道，巷道直径为 5 呎，爆炸室长 18 呎，钢制臼炮长 120 厘米，口径 55 毫米。

1922 年，英国又建立了一个新的研究站。

在比利时，试验巷道于 1902 年建成，该巷道为椭圆形截面（1.85米/1.40 米），长 85米。

法国的二个试验巷道于 1907 年建成，二者都是圆筒形的，其中一个的截面积为 2 米^2，长为 15 米，用来试验炸药；另一个的截面积为 2.80 米^2，长 300 米，用来检定煤尘爆炸及其防止方法。此外，奥匈帝国有两个试验巷道于 1908 年投入使用。

美国于 1909 年建成一个直径为 6 呎 4 吋，长为 100 呎的圆筒形巷道。

现代试验巷道的情况将在下面说明（见 338 页和表 108）。

除了试验巷道的实验外，也进行了实验室研究，其中包括炸药爆炸火焰的研究，并用光谱法研究了这些火焰的尺寸、强度和持续时间。在这方面，文献〔8～12〕是值得注意的。

通过对试验巷道中臼炮发出的火焰所进行的研究，文献〔13～15〕所得结论认为，爆炸后从炮眼中抛出的炽热粒子也能引燃空气-甲烷混合物。

在火焰研究的基础上，可将炸药分为两大类：

① 缺乏足够的氧进行完全燃烧而具有二次火焰的炸药。这些炸药爆炸时，生成 CO、H_2、CH_4 等可燃产物（注：正氧平衡的炸药也生成微量的可燃产物。在露天爆炸时，这些产物的量较大），这些产物和空气混合而生成的可燃气体混合物在发生爆炸时生成明亮的二次火焰（图127）。三硝基甲苯、苦味酸和强棉都属于此类。黑火药只发生爆炸而不能爆轰，但也生成二次火焰。

② 只具一次火焰的炸药。这类炸药包括含有足够量氧化剂的具有正氧平衡的所有混合炸药。它们的火焰强度各不相同。岩石爆破炸药（例如代那买特，即含有硝化甘油的炸药）发出耀眼的、高温的和持续时间较长的火焰（图 128 和图 129）。许用炸药● 则产生弱的、低温的和持续时间短的火焰（图130）。

由上述结果可以认为，第一类炸药不适用于煤矿，它的二次火焰的持续时间是相当长的，易引爆气体混合物。

第二类中的岩石爆破炸药具有很高的爆温，其中的代那买特只能用于岩石作业和无瓦斯的矿中。

同类的硝铵炸药即使用量相当大时也不会引爆甲烷-空气混合物，而其他炸药如果不是用量很小，都会引爆气体混合物，因此提出了在试验巷道中不致引爆一定的甲烷-空气混合物的最大炸药量的概念，并称它为“装药极限”。这说明了除了爆炸火焰的温度（由反应热和产物的平均比热计算得出）以外，还有别的因素会引起爆炸。很高的爆速、比压

● 即通过专门试验，认为它们在存在甲烷和空气可燃混合物的煤矿中使用时有足够安全性的煤矿炸药，英国称其为Permitted explosive，美国称其为Permissible explosive。——原注

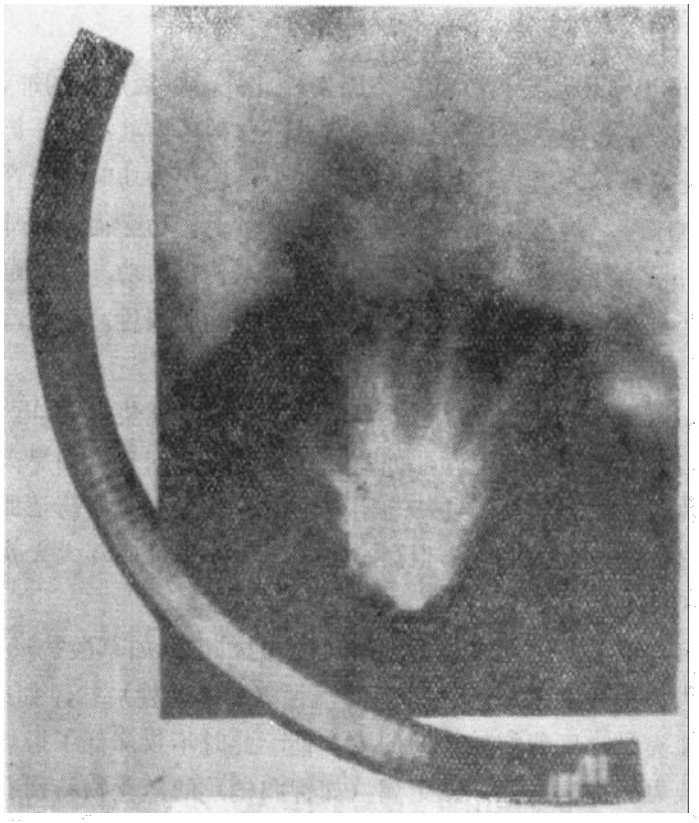


图127　苦味酸生成的火焰[11]

由图中可见到二次火焰在一次火焰(较小)的上面。这二种火焰的持续时间可在所附的标尺上看出：一次火焰的持续时间短，二次火焰的持续时间长。装药系在臼炮中爆炸。

图128　代那买特Ⅰ(含61～63%硝化甘油)所生成的火焰[16]
(持续时间7.66毫秒，装药在臼炮中爆炸)

图129　低硝化甘油含量的代那买特(胶质代那买特)所生成的火焰[16](持续时间1.25毫秒)

图130　硝铵炸药阿蒙卡邦尼特(硝酸铵卡邦尼特)(Ammoncarbonit)所生成的火焰[16](持续时间0.33毫秒)

（f）或铅堵扩张值也是增加危险性的一个因素。此外，爆轰产生的冲击波会使甲烷-空气混合物产生迅速的几乎是绝热的压缩。爆速越高，这种压缩就越大，因此气体混合物的爆炸可能性也就越大。再有，当装药的爆炸能只有少量转化为功时，所产生的冲击波将使气体混合物发生绝热压缩。这意味着，在炮眼里装填多于作功必需量的炸药是危险的。无用的过剩能量可能引起意外事故，因为此时大量的热未转化为功，而使爆轰产物具有较高的温度。这证明了严格遵守最大安全装药（装药极限）的必要性。最近，装药极限的概念正在进行修正（见 320～321 页）。

表面上看来，似乎与上述的使用不爆轰而只爆炸（或燃烧）的炸药（如黑火药）是不安全的这一规律相矛盾，但事实上并非如此。火焰持续时间长（如黑火药）的非爆轰炸药和产生强烈冲击波的高爆速炸药二者都是不安全的。最安全的炸药是那些具有中间性质的炸药，即它的爆速和铅堵扩张值均不很高，但其爆炸分解反应却大大快于燃烧或者是爆炸较缓的黑火药。

一些研究指出，添加能降低火焰温度的“冷却盐”（例如草酸盐）仍不能改进黑火药的安全性。但在代那买特中加入 35～63% 的惰性（非爆炸性）盐，如碳酸氢钠、草酸铵或含有结晶水的盐类时，则能增加炸药的安全性，此时不仅降低了爆炸火焰的温度，而且也降低了炸药的威力。在这方面，碱金属（如钾和钠）的氯化物特别有效。

还有人发现含有大量硝酸铵的混合炸药（硝铵炸药）比代那买特或氯酸盐和高氯酸盐炸药安全得多。

本世纪初，人们的注意力集中于矿井中煤尘引起的危险性。直到 1906 年，法国还认为，这种危险性完全是由于沼气的存在而引起的。但早在十九世纪初，就已提出了煤尘悬浮在空气中会发生爆炸的假设。例如，早在 1803 年，美国就提出了矿井爆炸可能与煤尘有关的问题[17]。1844 年，法拉弟也注意到了此问题[4]。以后的文献[18]也讨论了煤尘的危险性。到上世纪末，实验已经证明了煤尘会爆炸的可能性，但当时认为煤尘的爆炸必须由甲烷-空气混合物来引爆，如果空气中没有甲烷，则是安全的。

十九世纪末，英国的无瓦斯矿发生了爆炸，这证明没有甲烷作引爆剂时，煤尘也有爆炸的可能。但是，当时这一点还没有引起专门人员足够的注意。

不久，在 1906 年，法国一个矿井发生了严重的煤尘爆炸事故，约有 1100 人死亡。该矿井完全没有甲烷，曾被认为是安全的，但事故证明，粉状的煤形成了一种极危险的悬浮体。这次事故的范围很广，激起了公愤。可以看出，煤尘爆炸在地下扩展的范围很大，因而比甲烷爆炸的危险大得多，甲烷爆炸通常仅局限于较小的区域。

同时还可以看出，甲烷和煤尘两者爆炸的直接原因可能是在矿井中使用了炸药。人们特别注意了在矿井中应用黑火药的危险性[19～20]。

有人曾试图减少应用黑火药的危险性，在装药外面加上一层水被筒(water sheath)[21]，但此法为人们所放弃了，因为采用时过于麻烦。近来，这种方法有了新的改进(见第 376 页)。

另一个减少危险的方法是将黑火药药柱浸上一层石蜡，一方面使其防水，另一方面也包上了一层“冷却被筒”。这样制成的爆破药称为博比尼特（Bobbinite），是在英国开始采用的。这些权宜办法见效甚少，因而人们的注意力集中在硝铵炸药的应用上。

1906 年法国的爆炸事件后，在试验巷道中对爆破炸药和煤尘-空气悬浮体进行了试验。

由于不同矿井的煤尘的可燃性是不同的，因此在试验中通常采用可燃性最大的，即挥发份含量最高的煤种。

煤尘的爆炸通常是属于热特性的，煤尘在高温作用下发生脱气而生成焦碳颗粒。如果在地下爆炸后，能找到这样的颗粒，这就证明爆炸是由于煤尘引起的。

然而，应该指出，煤矿事故的主要来源不是爆炸而是塌顶。文献〔22〕给出了英国1923～1959年间每年的煤矿事故数（表92）。

表 92

	1923～32年	1933～42年	1943～52年	1953～59年
塌顶	500	450	250	166
运输事故	250	170	110	95
爆炸和火灾	50	90	50	30
竖井事故	40	20	20	15

§5-2 第一次世界大战前的安全炸药

在许多试验的基础上，人们设计出了某些类型的安全炸药，然而直至现在，在不同的国家里，这些炸药的组成有相当大的差异，这是由于煤矿中的工作条件不同和测定炸药安全性的方法不同等所引起的。

第二次世界大战后，主要由于国际上的合作，建立了安全炸药组成的一些标准。煤矿安全研究负责人的年度国际会议对此贡献甚大。

法国制成的最早的一些安全炸药如下表所示：

表93 最早的法国安全炸药的组成

名称	成分（%）			
	硝化甘油	硝化纤维素	硝酸铵	硝酸钾
采煤用				
用于有沼气的矿床	12	0.5	87.5	—
含硝石，用于有沼气的矿床	12	0.5	82.5	5.0
采石用				
用于含沼气的矿床	29.0	1.0	70.0	—
含硝石，用于含沼气的矿床	29.0	1.0	65.0	5.0

这些炸药，即使是用于煤矿的，也都不含“冷却物质”（消焰剂）。许多国家认为这些炸药是危险的。

俄国以前也采用这些炸药，在当时，俄国矿用炸药工业是法国投资的。在这两个国家，也使用法维埃（Favier）炸药，其组成如下表所示：

表94 法维埃炸药的组成

法维埃炸药	组成（%）			
	NH_4NO_3	$NaNO_3$	硝基萘	二硝基萘
1A	88	—	—	12
1B	67	18	15	—
2	44	37.5	18.5	—
B	—	75	25	—

这两个国家在采煤中还使用了氯酸盐炸药，即：俄国用迈德昂喀特型炸药（第224页），法国用雪迭特型炸药（第223页）。

在比利时，最初使用仿制法国的炸药，后来采用含有“冷却”组份（如氯化铵、硫酸铵、草酸铵或氯化钠）的炸药。比利时初期使用的安全炸药包括含高氯酸铵的扬克特（Yonckite）型混合炸药。用于采煤或采石的这些炸药的组成见表95。

表95　比利时一些含高氯酸盐的安全炸药的组成

成　分（%）	扬克特型高温度13号（岩石炸药）	扬克特型耐沼气10号（煤矿炸药）
高氯酸铵	20	25
硝酸铵	27	30
硝酸钠	27	15
硝酸钡	6	—
梯恩梯	20	10
氯化钠	—	20

在英国，一些最早的炸药，经过巷道试验，证明可用于煤矿的称为“许用炸药”。试验曰炮中的炸药装药是用干粘土封堵的，这与其它国家所用的方法有所不同。

根据巷道试验，认为下列炸药是安全的，可用于煤矿中。

① 博比尼特——主要含有黑火药组份，但加有一些盐类或石蜡和淀粉的混合物以降低其爆炸的火焰温度。

② 萨哈尼特（Saxonite）——加入约13%草酸铵的安全代那买特。

③ 莫罗别尔（Monobel）——是一种硝铵炸药，含约80%硝酸铵和10%硝化甘油，并加10%木粉，吸收硝化甘油。

④ 法弗沙姆（Faversham）炸药——另一种类型的硝铵炸药，不含硝化甘油，例如含90%硝酸铵和10% TNT。

⑤ 坎布里特（Cambrite）——是一种仿制德国“卡邦尼特”（见表124）的硝铵炸药，它含有少量的硝化甘油、硝酸钾或硝酸钠和相当量的含碳物质（如木粉、木炭等）。加入这些含碳物质是为了防止炸药中所含的碳进行完全燃烧（使仅生成一氧化碳），从而降低爆热，也即降低了爆温。

然而，博比尼特和某些其它煤矿许用炸药还是引起了许多沼气和煤尘的爆炸，因此，人们决定要采用更精确的试验方式。在1912年，采用了罗瑟巴姆（Rotherham）试验。在此试验中，炸药装药不加封堵地引爆，同时测定了装药极限。这些试验结果认为博比尼特不能作为煤矿用炸药（除某些实验矿井外），并认为要在所有许用炸药中加入冷却物质，如氯化钠、草酸铵等，来降低它们的威力。由此发展了表96所列的煤矿炸药。

此外还有氯酸盐炸药，如科利里 斯蒂利特（Colliery Steelite），曾在煤矿中使用过一个短时期，其组成为：

72.5～75.5%	氯酸钾
23.5～26.5%	硝化树脂
0.5～1.5%	蓖麻油

表96 最早的英国许用炸药

成分	阿蒙尼特	1号贝利特 (Bellite)	3号戴诺贝尔 (Dynobel)	2号坎布里特	3号萨姆索尼特 (Samsonite)	2号瓦伊金 (Viking)炸药	蒂斯(Tees)炸药
硝化甘油	—	—	14～16	22～24	50.5～52.5	7.5～9.5	9～11
硝化纤维素	—	—	0.25～0.75	—	2～4	—	—
二硝基萘	4.5～6.5	—	—	—	—	—	—
二硝基苯	—	—	—	—	0～0.5	—	—
DNT	—	—	0.5～2.5	—	—	—	—
TNT	—	14～16		—	—	—	—
硝酸铵	71～75	62～65	51～54	—	—	65～69	58.5～61.5
硝酸钠	—	—	—	—	9～11	—	—
硝酸钾	—	—	—	26～29	—	—	—
硝酸钡	—	—	—	3～4.5	—	—	—
木粉	—	—	4～6	32～35	—	7～9	8～10
淀粉	—	3.5～5.5	—	—	—	—	—
氯化钾	—	—	—	7～9	—	—	—
氯化钠	20～22	15.5～17.5	24～26	—	9～11	14～16	19～21
硼砂	—	—	—	—	24～26	—	—
硝酸镁	—	—	1.0	—	—	0.5～1.0	—
水分	0～1	0～2	0～2	3.5～6	0～1.5	0～2	0～2

这些氯酸盐炸药已被从“煤矿许用炸药表”中排除了。

在澳大利亚，类似于法国法维埃型炸药被允许用于煤矿中。

在德国，直至1923年前，还在甚至含煤尘的煤矿中使用慢作用的（非爆轰型）黑火药型的炸药（爆破药，黑色爆破药——见表78），还使用典型的高级炸药（1910年），其组成见表97。

不含有冷却盐类的属于卡邦尼特或多纳莱特（donarit）类的炸药，曾用于岩石爆破或无煤尘、无瓦斯的煤矿作业中。含有冷却盐类的炸药用于有危险的煤矿中。特别值得注意的是安全阿斯特拉里特（Wetter Astralit）炸药的组成，其中在硝化甘油内加入了二硝基氯乙醇，以形成抗冻混合物。

表97 早期的德国安全炸药

成分	多纳莱特	安全阿斯特拉里特	含铬阿蒙尼特	硝酸铵卡邦尼特	胶质安全阿斯特拉里特
化甘油	4	4	—	3.9	4
硝基氯乙醇	—	—	—	—	16
硝化纤维素	—	—	—	0.1	0.5
硝基甲苯	—	—	—	—	1
DNT	—	—	—	—	4
TNT	12	7	12.5	—	—
硝酸铵	80	74.5	70	82	40
硝酸钾	—	—	10	10	—
硝酸钠	—	—	—	—	7.5
面粉	—	—	—	4	8
木粉	4	1	—	—	—
木炭	—	1	—	—	0.5
凡士林或石蜡	—	2.5	0.5	—	—
蓖麻油	—	—	—	—	2
铬钾矾	—	—	7	—	—
草酸铵	—	—	—	—	2.5
氯化钠	—	10	—	—	14

§5-3 矿井中爆破的条件

随着对在煤矿中使用炸药产生危险性的认识的增长，人们试图制得新的、更合适的炸药，摸索应用炸药的尽可能安全的方法，包括爆破方法，并制订了装填炮眼、封堵（控制封堵物料的类型、封堵物长度等）、引爆装药等的严格规则。在有甲烷或煤尘存在，因而可能发生危险的地方，应用电雷管代替导火索，因为导火索在有疵病时会从被覆层透出火花。人们还制订了爆破程序的详细说明。据发现，在几个炮眼同时爆破（炮眼组爆破）比依次爆破安全，因为，一次爆破后产生的煤尘“烟云”，有可能被后续的爆破所引爆。另一方面，带延期导火索的电雷管的应用增加了输出功率，因而前面的爆破能产生自由面，从而促进了后续爆破的工作。因此，目前普遍地应用短延期的电雷管就不奇怪了。这种电雷管尤其经常用于2～6发的炮眼组中。研究者们仍在继续进行研究，以确定使用短延期电雷管时前炮造成的条件对后炮是否有点爆沼气或煤尘的危险。由于缝隙开口，放出沼气，及如上所述的由于在炮眼组的最后装药点爆之前，会形成煤尘烟云，都可能引起危险。某些研究者得出的结论认为，在实验条件下，只有当相继爆破的间隔时间大于70毫秒时，才会发生点爆现象。因此，常用的25毫秒的短延期电雷管应该认为是安全的[23]。

还制定了完全新的安全措施来避免发生危险。当发现煤尘会爆炸时，建议在装药内充入水[24]或用水与多孔物质的混合物进行封堵。以便爆轰时使水分散，形成云雾而降低爆炸的可能性。还尝试过用粉末状的不可燃物进行封堵。这种封堵物在爆轰时形成空气悬浮体来抑制煤尘的爆炸。然而，文献[25]证明了此法是无效的。该文指出，封堵物和煤尘不能生成一种能够抑制爆炸的烟云。此外，粉末状封堵物比粘土封堵物从炮眼喷出更快。

有些人[26]推荐在炮眼外面，严格说来，是在封堵物的外面，放上一个纸套，内装不可燃物质，如细砂、含结晶的盐类(如硫酸钠)、高温时挥发的盐类（如氯化钠）、或高温时分解的盐类（如硫酸铵）等。以后，此法又得到了进一步发展，即在装药周围使用一种惰性物质的被筒（见331页）。

很多试验指出了影响引爆结果的因素，尤其是甲烷-空气混合物的组成对爆炸结果的影响[例如采用煤碳化时产生的组成易变的气体或者天然气(其组成取决于来源)代替纯甲烷进行试验]，从而强调了使用有一定组成的试验气体的必要性。

人们发现，用于炸药试验的煤尘的着火性是不一样的，因此，为了获得可比较的结果，所用的煤尘必须取自同一煤矿中的同一煤层。如果总是使用同一炸药，则通过对某一给定煤矿中的煤尘的着火性试验，可确定在此矿中进行爆破作业的危险限度。很明显，大气湿度的变化对结果也是有影响的。

有些研究者还进行了许多试验来研究其他的、不很明显的、对试验巷道中所获得结果的准确性和重现性有影响的一些因素，并发现下述因素是重要的：

① 炮眼的装填密度（密度越大，则越易于引爆甲烷或煤尘）；

② 炸药装药直径（直径越大，则越易于引爆）；

③ 试验巷道的形状和表面积（椭圆形和表面积小时易于引爆）；

④ 炸药装药的包装纸，例如石蜡浸涂的纸、羊皮纸、锡箔纸等（这一因素曾试验了一个长时期，某些结果在第327页将进一步讨论）。

§5-4 第一次世界大战期间使用的矿用炸药

在第一次世界大战期间，各交战国将硝酸及其盐类留作军用，采矿工业只能得到少量的硝酸铵和其他硝酸盐，因此必须应用别的氧化剂。

在岩石爆破和无瓦斯、无煤尘的煤矿作业中，广泛地使用了氯酸盐炸药，例如俄国和德国使用迈德昂喀特，法国使用雪迭特。比利时和德国也普遍使用了高氯酸盐岩石炸药，如比利时使用高氯酸铵炸药（扬克特），德国使用高氯酸钾炸药（这些炸药的组成和表121中所包括的稍有不同，表中组成系第一次世界大战后不久所引用的）。战争期间，英国用一种“布莱斯丁”（“Blastin”）的炸药作岩石炸药。它的组成为：

高氯酸铵	60%
硝酸钠	22%
梯恩梯	11%
石蜡	7%

对煤矿作业来说，尤其是在有瓦斯和煤尘的矿里，德国制造了高氯酸盐安全炸药，其组成如表98所示。

表98 德国的高氯酸盐安全炸药

成分	安全伯蒙尼特 (Permonit)	安全伯查利特 (Persalit)	安全伯克拉里特4 (Perchlorit 4)	诺伊伦尼特Ⅰ (Neuleonit Ⅰ)
高氯酸钾	32.5	35	30	35
硝酸铵	34.5	—	34	10
硝酸钠	—	31	—	3
二硝基甲苯	—	25	10	11
梯恩梯	7	—	—	—
硝化甘油	3	6	—	4
面粉	4	—	—	5
木粉	3	3	3	2
胶的甘油溶液(1:7)	1	—	—	—
木炭	—	—	1	—
氯化钠	15	—	22	30

然而，这些混合炸药并没有什么新的优点，且在有瓦斯、有煤尘的煤矿中的安全性方面，在冲击、摩擦感度方面和采矿效率方面也不能完全满足要求。此外，如同氯酸盐炸药一样，高氯酸盐炸药在某些条件下，在炮眼里只是燃烧而不爆轰，这会导致着火或爆炸事故。因而，第一次世界大战后，高氯酸盐炸药就被从煤矿炸药中淘汰了，而仅用于岩石爆破。似乎只有日本现在仍把某些高氯酸盐炸药列为“许用炸药”（见364页）。

§5-5 第一次世界大战后的研究

1918年后，战前开始的研究继续加强地进行下去，并进一步建立了试验站和扩展了它们的活动范围。表108列出了战争期间和战后使用的作为官方试验站的一些最重要的试验巷道的特性。在这些地方，研究了一些新炸药以确定它们在煤矿中的适用性，并寻求了爆破的安全方法和研究了防止甲烷和煤尘爆炸的途径。这些试验站还从煤尘的

安全性观点出发对煤矿进行了分类。一些炸药工厂也进行试验巷道的试验，用它来控制炸药的制造和试验新的安全炸药。某些试验巷道的图形和说明将在下面予以介绍（表 108，第 338 页）。

这些试验站的广泛的、多方面的工作对消除在煤矿中使用炸药的危险性贡献很大，并导致在长期经验的基础上生产出了具有高度安全性的炸药和制订出了安全规则，这就使得采煤工业也不比其他工业有什么更多的危险。煤矿中炸药的安全使用问题已发展成一门新的应用科学，它已超出了本书的范围，这里只提出一些基本原理。

5-5-1 爆炸的火焰

文献〔27～28〕所进行的试验指出，安全炸药在沼气和煤尘里的火焰很少，且其强度也较弱。在这些试验中，各炸药产生的火焰的大小和强度，彼此间差别甚小。

文献〔29～31〕研究了炸药在钢制臼炮（封堵或不封堵）中爆轰时的火焰，并指出封堵物长约 12 厘米时即可消除在摄影中可见的火焰。在不封堵爆破中，研究者们观察到了下述的许多重要现象：

① 在一定深度的炮眼里，当雷管放在装药朝炮眼口的一端时，火焰随装药量增加而减少。

② 炸药装药量一定时，火焰随炮眼深度，即随装药和炮眼口间自由空间的增大而增大。

③ 装药和炮眼口之间的自由空间一定时，火焰大小与装药的尺寸无关。

④ 雷管位置从炮眼口向炮眼底移动时，火焰随着增加。

在火焰大小和炸药引爆甲烷-空气混合物的能力之间没有发现一定的关系。例如，按照有的人的观点，如果雷管按通常的爆破情况位于炮眼的开口端，装药和炮眼口之间的自由空间在 0～200 厘米范围内，装药量为 50～100 克，则不会引爆瓦斯。还发现，自由空间的减小会降低安全性，尽管此时火焰减小（见图 131 中的（1）），但爆炸的可能性却增加。

又如，有人发现硝铵炸药（2 号瓦伊金炸药，见表 96）的较小装药比较大装药更易于引爆气体混合物，这点和上述图 131 中（1）的情况相符。但有的人在报告中提出，当装药移近炮眼口时，虽然爆炸火焰几乎完全消失，但却增加了爆炸的可能性，这与图 131 中（1）的情况相反。

雷管在装药中的位置越低，越可能引爆甲烷-空气混合物，这可归因于火焰的增加，即与图 131 中（4）的情况相符。

上述矛盾的试验结果指出，炸药的安全性不能完全由其爆炸火焰的大小来评价。

许多研究者认为，对于火焰高速摄影，应补充火焰在某一瞬间相对于冲击波的位置和爆炸灼热产物的知识。

当然，火焰高速摄影的研究在了解炸药的性质方面作出了重要的贡献，并经常用来作为测定煤矿炸药安全性的辅助试验。

有人提供了二组波兰使用的安全炸药（硝铵型的梅丹尼特 B（图 131）和硝化甘油（代那买特）型的巴尔班里特（Barbaryt）AGI（图 132））的爆轰火焰图。

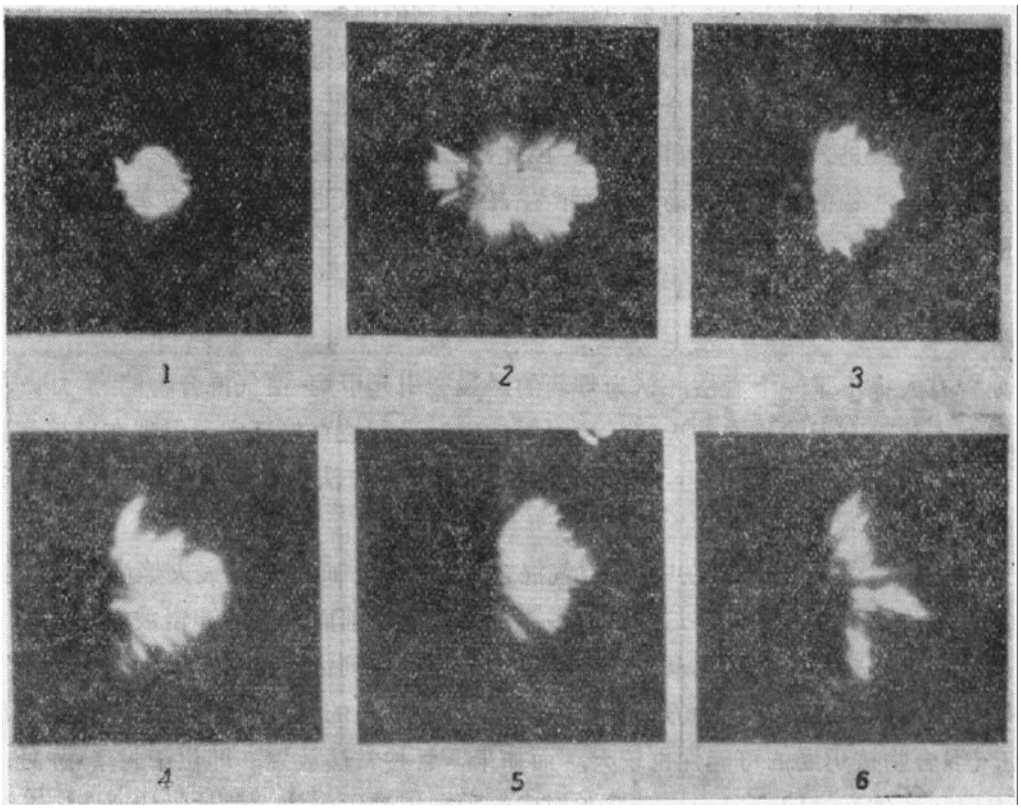


图131　梅丹尼特B(Metanit B)的爆轰火焰[25]

装药直径32毫米，药量300克，悬于空气中，照相间隔0.051毫秒，火焰总持续时间0.306毫秒。

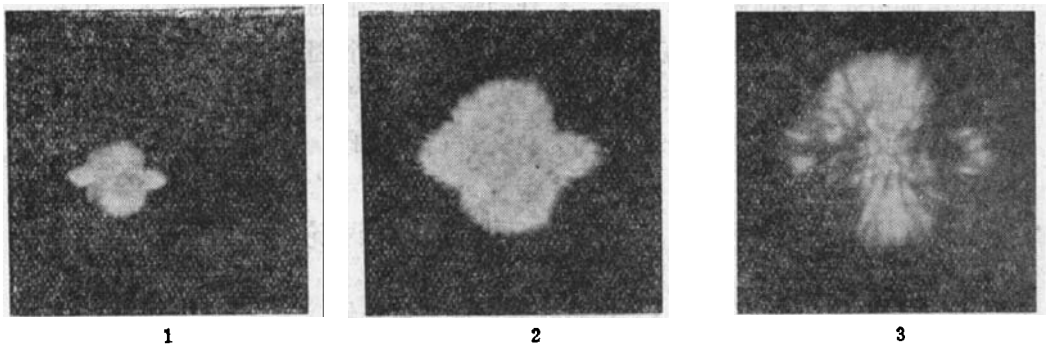


图132　Barbaryt AGI的爆轰火焰[25]

装药直径32毫米，药量 100克，悬于空气中。照相间隔0.051毫秒，火焰总持续时间 0.153 毫秒。

5-5-2　固体颗粒的影响

有人[29,32]在以不同的封堵方法研究炸药的爆轰产物时，注意到当炸药封堵不充分时，留有一部分被分散成小颗粒的炸药，它们根据当时的条件(即温度和环境压力)可进一步进行爆炸分解。如果这些小颗粒炸药喷入充满甲烷-空气混合物的空间中，它们会引爆这种气体混合物。某些研究者[33]对在喷出的爆轰产物中存在未分解的炸药颗粒的可能性持有异议，但另外许多研究者已证明了这是可能的。有人[34]发现，在圆柱状硝铵炸药的外周，有一薄层炸药在装药爆炸时被抛散出去而并未爆炸。文献[31]指出，在试验巷道中，未爆轰的硝铵炸药颗粒可引爆甲烷-空气混合物。

未爆炸的炸药颗粒中也可能掺有一些被爆轰波喷出的炮眼壁的碎粒。还有人进一步提

出了金属制的雷管壳体残剩物会引爆甲烷-空气混合物的问题。照相研究[14]证明了铜制的雷管壳碎粒不能引爆气体混合物，这是由于这些碎粒总是被爆轰产物包围着，因而不能穿过由爆轰产物产生的冲击波，去接触甲烷-空气混合物。与此相反的是铝制的雷管壳碎粒却可以穿过冲击波进入甲烷-空气混合物。因此，使用铝雷管壳是危险的，实践也多次证实了这一点。此外，铝的燃烧热很高，从而产生高温，这一点也必须被认为是增加甲烷爆炸可能性的一个因素。

5-5-3 冲 击 波

早期曾有人提出了一个看法，认为炸药的爆轰会引起甲烷-空气混合物的爆炸，尽管有时爆轰并不伴随有大的灼热的火焰，这个看法当时没有被直接证实，但现在已被实践确证。例如，已发现6.5%甲烷和空气的混合物，当用机械方法迅速压缩至54个大气压时，会发生爆炸。

通过照相确定[35]，当炸药在甲烷-空气混合物中爆轰，而炸药爆轰火焰尚未到达时，该混合物已发生了引爆。因此，这种引爆多半是由在火焰前面传播的冲击波引起的。

文献[36，37]指出，此观察基本上是正确的。通过司列伦照像法，发现当雷管位于炮眼底部时，爆轰波和气体产物的方向相同，这时从炮眼喷出的气流较强，冲击波速度较高，甲烷-空气混合物被引爆的可能性也较大。而如果雷管按常法放置，即位于封堵物处，则爆轰波方向和气体产物的方向相反，后者形成一种包围着雷管的“气体封堵物”，使冲击波受到抑制，从而降低了气体混合物爆炸的可能性。

作为炸药应用安全性问题的一部分，对炸药爆轰时产生的冲击波的研究，引起了人们对矿用炸药爆速的注意，爆速是直接影响冲击波速度的一个因素。对冲击波的研究也证实了早期观察到的结论——对甲烷安全的煤矿炸药应是较弱的。同时也澄清了直径大的装药比直径小的装药更危险的原因，那就是因为装药直径较大时，爆速也较高。

§5-6 炸药安全性的一般讨论

5-6-1 炸药安全性的一般条件

在试验巷道里进行的许多次试验和采煤实践表明，对甲烷是安全的炸药，在给定密度时的爆速应在2000米/秒左右，且其铅铸扩张值应小于200厘米^3。1924年，德国的一个专门委员会规定，对煤矿炸药来说，15℃时允许的最大铅铸扩张值为235厘米^3。现在看来，此值过高。

有人[38]提出了甲烷被炸药爆轰引爆的原因，是当炸药装药的爆轰产物从炮眼中喷出时，它即与空气和空气中存在的甲烷相混合。该混合物爆炸的可能性取决于下述因素：

① 时间t，即可燃成分达到可被引爆的浓度前所经过的时间。

② 诱导期τ，即在某一给定温度，引爆此气体混合物所必须的时间。

由于在时间t达到后，气体混合物的组成倾向于降低可燃成分的浓度，此时混合物的温度下降，因而这时的安全条件是$\tau > t$。

直至最近，安全“装药极限”的概念才被认为是煤矿炸药使用的一个原则。然而，有

的研究[39]指出，用作封堵物的粘土层的厚度对炸药安全性而言是具有决定意义的，它受炸药类型的影响较小，且装药量似乎也是不重要的。因此，人们对作为炸药安全性度量的“装药极限”的概念是否有真实的价值产生了怀疑，似乎是适当的封堵更为重要。

图133表示了炸药的安全性（以不引爆甲烷-空气混合物的装药极限表示）与其威力（以相当于爆胶威力的百分数表示）间的关系，该图系根据英国的研究[4,40]所得。由于通常在臼炮口部附近的引爆不能产生足够清晰的照片（绝大部分安全炸药不能引爆甲烷），因而采用在臼炮的背后引爆。图133的两条曲线表示，在直径较小的水平巷道中，引爆甲烷的可能性较大。很明显，装药极限和威力间的关系只在同种类型的炸药（如硝铵炸药、胶质炸药、半胶质炸药等）中才有比较意义。因此，不能离开炸药的组成，来抽象地讨论炸药的威力，而上面提到的对爆速的限制也只能在一定的药剂组成和一定的试验条件下才是正确的。文献[41]报导了下述实验结果。

在试验巷道的臼炮中，按常规方法以两种不同的爆速点爆波拉尔-阿亚克斯（Polar Ajax）胶质炸药：用普通雷管起爆时，爆速为2400米/秒，用一个特屈儿药柱起爆时，爆速为4800米/秒。由炮眼底部起爆。装药极限分别为14～16啊和10～12啊时，即二者的差别几乎很小。爆速为4100米/秒的细粉状TNT和爆速为1680米/秒的粗粒TNT具有类似的性能：它们的装药极限相同，都是2～4啊。

然而，也有人发现与上述相反的情况：在爆炸室中充以9%甲烷的空气混合物，将炸药自由地悬挂在其中进行爆轰（即不在臼炮中引爆），图134表明，对相似组成的炸药，其装药极限和爆速有明显的关系。还有人[42]也得出了与此相同的结论，如在试验臼炮口部附近起爆，即相似于将炸药悬于甲烷-空气混合物中起爆的条件，则爆速对装药极限有显著的影响，即爆速愈高，则装药极限愈小。

文献〔4〕说明了炸药悬挂在甲烷-空气混合物中的试验步骤，其设备见图135。图136为该试验装置的示意图。

实际采煤时通常是不会遇到这种情况

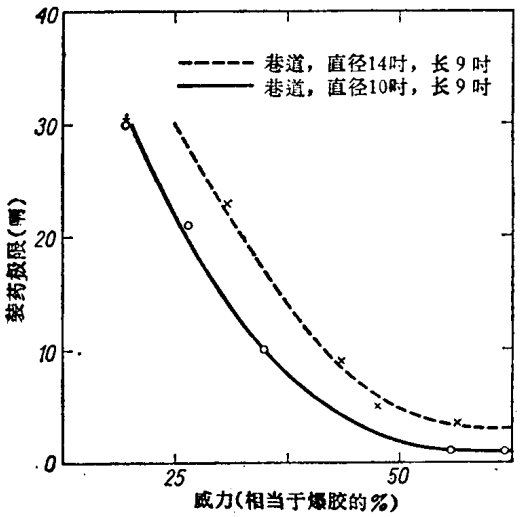


图133 炸药装药极限和威力的关系[4,40]

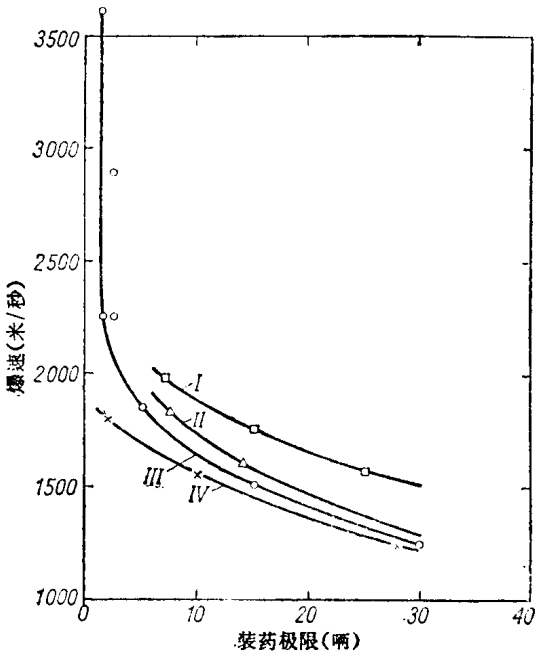


图134 炸药悬挂于甲烷-空气混合物中时，炸药的装药极限和爆速的关系[41]

Ⅰ—不含冷却盐的炸药；Ⅱ—含10%氯化钠的炸药；Ⅲ—含50%氯化钠的炸药；Ⅳ—以硝酸钠为基的炸药。

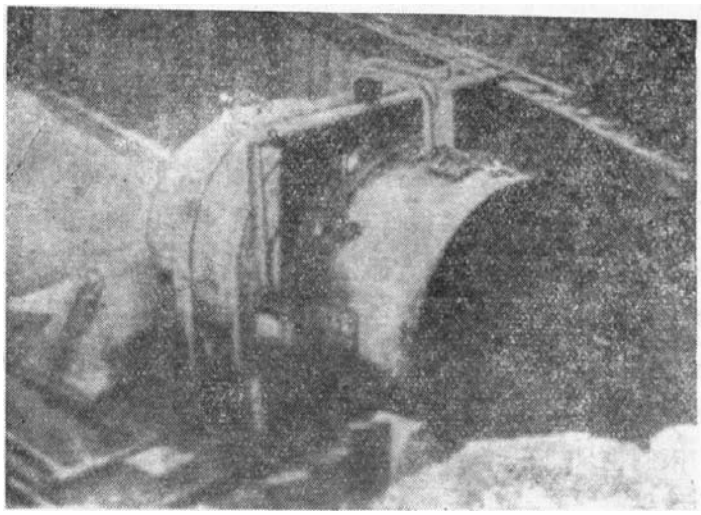


图135　自由悬挂的试验巷道[4]

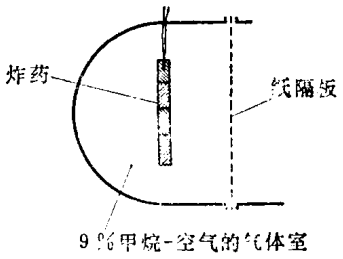


图136　自由悬挂的试验巷道示意图[4]

的，但事实上却有这种例子，如当炮眼中有缝隙，而缝隙中充有甲烷时。这种条件和炸药装药悬挂在甲烷-空气混合物中爆炸是很相似的。

实验指出，爆轰产物从垂直于装药轴线的方向喷出（角爆轰）比从普通臼炮（即沿臼炮轴线方向）喷出者更危险[43]。一种特制的臼炮-“斜射臼炮”就是用来测定这一现象的效应的。图137是这种臼炮的示意图[4]。在臼炮旁侧装有钢制的反射板，用来反射爆轰产物。这些产物的反射角取决于臼炮与反射板间的角度，而后者可以是90°或更小一些，如图137所示。爆轰产物从阻隔物(如反射板)上反射时，由于气体受绝热压缩，而在反射点上激烈升温。图138是斜射臼炮的概观。

在波兰，还有一种和斜射臼炮原理相同的试验系统。这是一个具有水平槽的臼炮，图139为该臼炮在矩形截面巷道中的

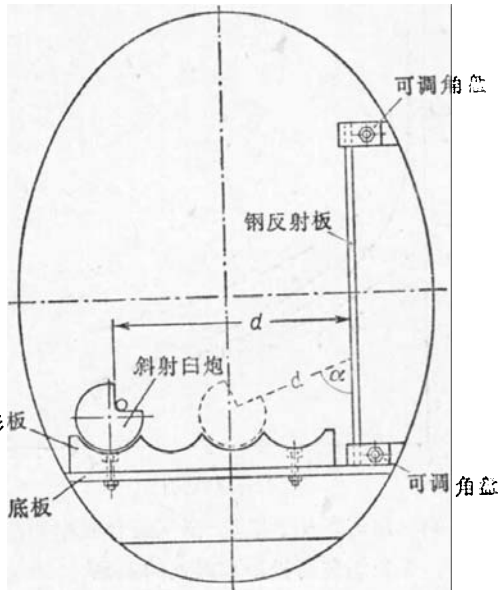


图137　斜射臼炮试验示意图[4]

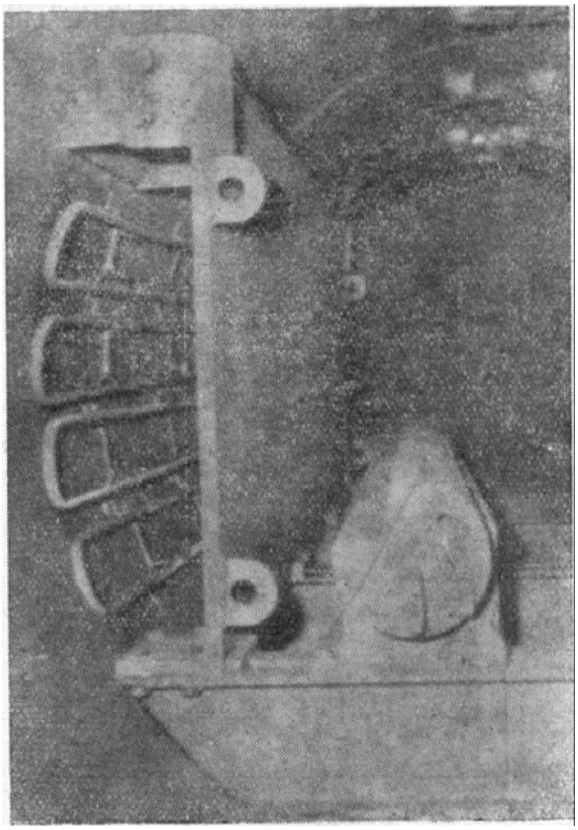


图138　斜射臼炮概观[45]

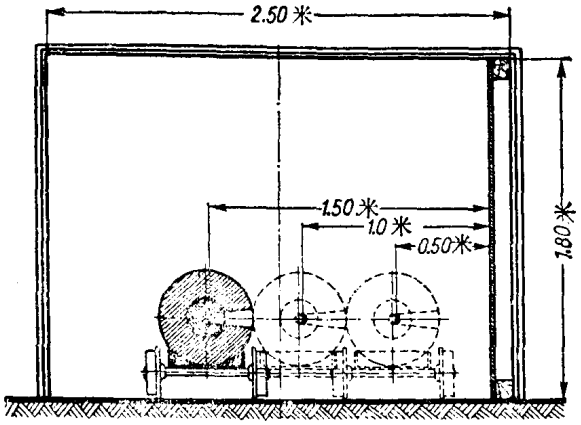


图139　位于试验巷道中的带水平槽臼炮示意图

布置图。

文献〔46，47〕报导，高温对煤尘烟云的延长效应增加了这种试验的严格性：首先是从煤尘中放出挥发性物质，然后才发生该爆炸系统的引爆。数门炮同时爆轰会更易于引爆煤尘。斜射臼炮试验所得的结果比典型臼炮试验的结果更接近于煤矿作业的自然条件。按照文献〔39〕的说法，典型臼炮试验的可靠性小于斜射臼炮试验。

5-6-2　煤矿炸药的爆燃

在采煤中长期使用炸药的经验指出，某些高级炸药在炮眼里只进行爆燃而不是爆轰。此时，发生延期爆破现象，即通常所称的“空炮”。

这种空炮的特征是在雷管爆炸后没有通常发生的声响，而是在一定时间以后，由于炸药的燃烧，使炮眼中气压增高，喷出封堵物，才发生与普通爆破时相似的声响。爆燃过程随条件而异。然而，由于爆燃炸药的火焰尺寸较大，持续时间较长，因之常易点爆甲烷。尤其是，这样的爆破没有完成正常的爆破工作，而只是无价值地喷出了封堵物。同时由于炸药的分解热没有转化为功，因此爆燃火焰的温度很高，故具有更大的危险性。

人们早就知道，可燃炸药（如代那买特），尤其是氯酸盐和高氯酸盐炸药特别易于爆燃，这是现在大多数国家已限制将这类炸药用于岩石爆破（无可燃瓦斯）而不用于采煤的原因之一。

硝铵炸药较难爆燃，所以一般认为是最安全的，但在某些条件下，它们也会爆燃。

文献〔48〕首先系统地研究了炸药，尤其是硝铵炸药的爆燃条件。该文献指出，在采煤实践中，炸药，尤其是硝铵炸药，当它们在雷管附近与煤尘混合时，就可能发生爆燃。此时，炸药的爆轰感度下降，引燃性增加，以致只发生燃烧而不爆轰。硝铵炸药易爆轰，难引燃。显然，这是一个很大的优点。但硝铵炸药与煤尘混合时也会发生爆燃。与煤尘的混合可能起因于炮眼的不正确装填和工作疏忽或炮眼中残存煤尘。仔细装填炮眼和采用硝铵炸药是防止空炮的充分保证。

有人认为煤尘渗入雷管附近的炸药中是最危险的，因为这样特别易于发生爆燃。

含有硝化甘油和氯酸盐的炸药比含硝酸铵但不含硝化甘油的炸药较易爆燃。

当炮眼中发生部分瞎火时，存在着装药爆燃的很大的危险性。灼热的爆轰产物作用于

未爆轰的剩余炸药上，可能把它引爆。部分装药爆轰时会喷出封堵物或震碎一些煤块而使炮眼打开，这样可能防止剩余的部分装药的爆燃。

部分瞎火有各种原因。例如如上所述，装药中可能沾有煤尘。硬化的硝铵炸药包普遍地存在不完全爆轰现象。很明显，潮湿的炸药也可能发生不完全爆轰。

文献〔48〕在采煤和采石方面的广泛研究业已解决此双重爆轰问题。人们现在知道，炸药在炮眼中的爆燃在一定时间后能转成爆轰，硝化甘油炸药特别容易发生此转变。现在，波兰在确定哪种炸药可用于采煤时，已考虑了文献〔48〕的研究结果。

在英国，设计了一种试验来模拟炮眼的“空炮”效应。该试验〔44〕是在“断裂巷道”(图140）中进行，在间隔为2～4时的两钢板间充以甲烷-空气混合物，从悬挂位置或从臼炮中起爆小量装药。

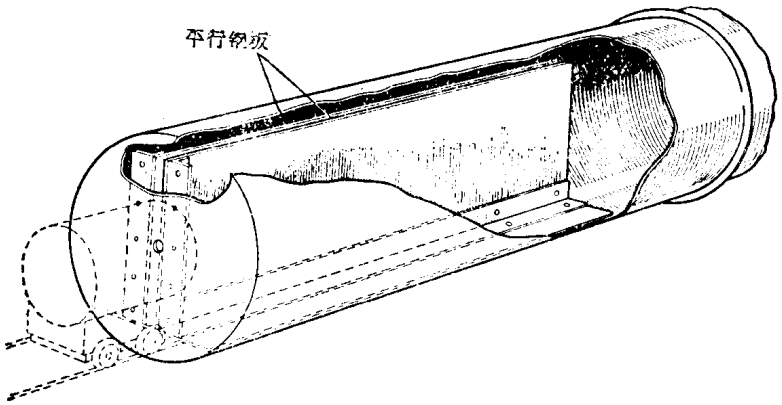


图140　断裂巷道示意图〔4〕

5-6-3　煤尘的爆炸性

为了研究出防止煤尘爆炸的方法，很重要的是要知道控制煤尘爆炸的条件。在这方面，一些产煤国家已进行了广泛的基础研究〔50〕。波兰自1925年起就进行该项研究，其主要工作是在长200米的地下试验巷道内进行，同时也在较小的长44米和长100米的试验巷道内进行。

文献〔51〕求得，煤尘的爆炸性与其比表面有直线关系，这种关系可用下式表示：

$$Z=0.0010119F+0.7836578$$

式中　Z——煤尘的可爆度；

F——煤尘的比表面。

该文献还指出，在很细的煤尘中，挥发物的含量高于平均试样，因之细煤尘的危险性更大。

文献〔52〕还指出，很细的煤尘，即使其可燃挥发物含量少于12%时，也会发生爆炸。煤尘中存在一定量的水，则即使不含挥发物时也会导致爆炸。这点表明细煤尘是特别危险的。文献〔52〕还指出，在特别不利的条件下，为了避免爆炸，煤尘必须含有多至95%的不可燃物质（例如与不可燃的石尘混合）。

最近，有人注意到空气中悬浮着硫尘的爆炸性问题。在硫矿中使用炸药时，这问题是很重要的。

由于硫在空气中的悬浮体的发火点低，因此硫尘比煤尘更危险。文献〔53〕指出，100克苏联的1号和8号阿蒙尼特炸药可引燃硫尘。而400克1号阿蒙尼特和500～650克8号阿蒙尼特却都不会引爆甲烷-空气混合物。因此在硫矿中应使用爆温很低的炸药。

§5-7 矿用炸药的基本成分

通过试验站和采矿实践对矿用炸药研究所得的充足的理论和实际材料，人们得出结论，认为矿用炸药的组成应符合某些规则，以使应用这些炸药时达到尽可能高的安全性，同时保持最大的工作效率。这些规则如下所述。

5-7-1 氧 化 剂

1. 硝酸盐

硝酸铵是所有现代炸药中主要的氧化剂（见第Ⅱ卷第330页）。

在某些国家（英国），使用的硝酸铵中掺有三苯甲烷染料和酸性品红，这样可抑制硝酸铵在32℃时发生晶形变化（见第Ⅱ卷第332页）。

还经常往硝酸铵中加入降低吸湿性的物质（见第Ⅱ卷332页），这些物质是：羧甲基纤维素和硬脂酸钙〔54〕。法国则使用硅酮树脂。

当在混合物中有氯化钠和硝酸铵并存时，则可能发生置换反应而形成更稳定的系统：硝酸钠-氯化铵系统：

$$NH_4NO_3+NaCl\longrightarrow NaNO_3+NH_4Cl$$

有人〔55〕发现，当水分含量小于1%时，这种置换反应进行缓慢；如果水分含量等于或大于1%时，3～6月后即可置换完全，并伴随着炸药威力的下降。加入吸湿剂（如尿素树脂泡沫）可抑制这种置换反应（见法国炸药诺贝内克斯（Noburex），第347页）。

另外，还提出了用硝酸钠和氯化铵的混合物来代替那些含硝酸铵和氯化钠的混合物（见下文）。其他硝酸盐——钠、钾、钡盐——的重要性较小，它们通常只少量地和硝酸铵一起混用。德国自1925年起禁用硝酸钾，当时认为在某些硝铵炸药中存在硝酸钾时会引爆甲烷-空气混合物。据认为，这是因为在爆轰时，硝酸钾分解太慢，有一个持续时间较长的火焰的缘故。虽然这点未经实验证实，但上述禁令仍然有效，并用硝酸钡代替硝酸钾。

在代那买特中，常用硝酸钠作氧化剂。

有一个时期，曾推荐使用含硝酸钠和氯化铵的安全炸药来代替硝酸铵和氯化钠混合物，因为$NaNO_3+NH_4Cl$系统比NH_4NO_3+NaCl系统更为安定（见下文）。根据若干研究者〔56〕的研究，硝酸钠-氯化铵系统在室温时是安定的。这些观察结果导致了对硝酸钠和氯化铵混合炸药的研究。最初，其研究结果是有引人注意的。有人〔57〕确定，这些炸药的安全性似乎优于硝酸铵-氯化钠炸药，其原因是在高温时生成了游离的钠离子，这如下式所示：

$$NH_4Cl+NaNO_3\longrightarrow Na^{\oplus}+Cl^{\ominus}+\underset{\text{爆轰}}{\underset{\downarrow}{[NH_4NO_3]}}$$

人们发现含硝酸钠和氯化铵的炸药的威力与含同等组成的硝酸铵和氯化钠的炸药的威

力相同[58]。现在，法国、德国、比利时和英国都很普遍地采用氯化铵-硝酸钠炸药。

然而，当通风不良时，硝酸钠-氯化铵炸药产生的烟比硝酸铵和氯化钠炸药更持久。分析指出，这种烟系细粉状氯化铵悬浮于潮湿空气中而成，它虽然无害，但亦为矿工们所厌烦。此外，人们还在炸药中加入硫酸钙以消除烟[4]。硝酸钙在降低爆轰火焰温度方面具有有限的作用。

文献〔42〕指出，添加少量硝酸钾和硝酸钠能稍稍增加炸药对甲烷的安全性，但加入大量时，其作用似乎很小。

2. 高氯酸盐

现在已不用高氯酸盐作为安全炸药的氧化剂了。第一次世界大战期间，曾暂时用过高氯酸盐炸药，后来，有一个时期，波兰曾在硝铵安全炸药中加入过少量高氯酸钾(见 365 页)。据认为，加入高氯酸钾，在爆炸分解时，会生成一些氯化钾，而能抑制甲烷-空气混合物的爆炸。经试验巷道鉴定，炸药弗拉迪特 F （Bradyt F）确实具有高度的安定性。而且，高氯酸盐混合物增加了硝铵炸药的爆轰感度。现在，只有比利时、法国和日本还将高氯酸盐用作硝铵炸药的组份。

3. 氯酸盐

炸药中很少采用氯酸盐，氯酸钾仅曾被用于简单的岩石炸药（包括迈德昂喀特）中作为非吸湿性成分（第 224 页）。多年的经验证明，这种炸药常在炮眼里烧掉，产生很大的着火危险。在本书第Ⅱ卷中即已指出，氯酸盐不得与铵盐（如硝酸铵）相混，否则会生成很不安定的氯酸铵。现在，在大多数国家里，氯酸盐炸药被禁止用于地下开矿，且所有国家都禁止用于采煤。

5-7-2 活性成分和可燃物

在所有含非爆炸性盐类（如氯化钠或氯化钾）的硝铵炸药中，至少应含有 4% 的硝化甘油，以提高其爆轰感度。少量的硝化甘油（不超过 6～8%）不需要和硝化纤维素一起胶化，只需在混合物中加入一定量（不超过 2%）的木粉吸收硝化甘油以防止其渗出即可。此外，木粉还吸收杂质和炸药组份的分解产物而起安定作用。因此，炸药中加入木粉后，提高了化学安定性。

如果硝化甘油的含量超过 10%，则称为代那买特。此时，有必要用高粘度的“代那买特用胶棉”（第Ⅱ卷）来胶化硝化甘油，此种代那买特呈塑态，这对采矿炸药来说是很方便的，可便于装入带导火索的雷管。在炸药可能冻结的国家里，应使用硝化甘油和硝化乙二醇或和硝化二乙二醇的混合物，以使炸药在低温时，仍能保持塑性。苏联近年来采用了另一种类型的含硝化甘油的塑性炸药，它含有 3～5% 的聚甲基丙烯酸甲酯的硝化甘油溶液。

在可燃成分中，木粉是特别重要的，它除了上述的安定作用外，还使混合物保持低密度的松散状态。木炭有时也是炸药成分之一。

在实际中，曾经往炸药中加入铝粉以增加爆热，即增加炸药威力，但现在认为这样做是过于危险的。加铝粉的硝铵炸药只能用于岩石爆破作业，用于露天矿（例如采石）或用于无甲烷存在的地下矿中。

硝铵炸药常含有一定量的硝基化合物〔从一硝基化合物（如一硝基萘）到三硝基化合物（如三硝基甲苯)〕。

某些苏联使用的硝铵炸药含有少量石蜡（0.5～1%），用来降低硝酸铵的吸湿性。

近来，有些人[59]发现加入少于1%的表面活性剂能改进硝铵炸药的爆轰传播性能。

5-7-3 氧 平 衡

在混合炸药中保持适当的氧平衡是个很重要的问题。早期的德国卡邦尼特型● 炸药，燃烧不完全，现已被禁用。现代的矿用炸药的氧平衡应等于或大于零。苏联的研究指出，高度正氧平衡是个缺点，因为它促成在爆炸产物中生成氮的氧化物。在移土、开荒和露天矿中允许使用负氧平衡的炸药（如苦味酸、TNT等)。

按照苏联的研究，煤矿中的爆破区在通风后，大气中的一氧化碳的允许含量应小于0.00025%。爆破后当时，在通风以前，一氧化碳的含量不应超过0.02%。

正氧平衡显著地减少了一氧化碳的生成量。有人[60]报导了炸药的氧平衡对爆炸气体产物组成的影响，其实验结果如下（表99)。

表99 不同氧平衡的炸药的爆炸气体产物的组成

炸药	氧平衡 (%)	毒气产物含量（每公斤炸药产生的升数）	
		一氧化碳	氮的氧化物
2T阿蒙尼特	+9.0	15.0	25.1
1号吉纳夫塔利特(Dinaftalit)	+0.6	7.0	7.3
T阿蒙尼特	-1.0	7.5	6.2
季那蒙(Dynamon)	-9.8	95.6	6.5

苏联还研究了其他一些试剂对爆炸产物的燃烧也有影响。文献〔60〕指出，炸药中水分的增加将导致气态产物含量的增加。

还有些其他因素对气体产物的成分也有影响，如装填密度（装填密度较大时，产物中氮氧化物含量较少）和装药直径（装药直径较大时，一氧化碳和氮氧化物含量减少)。例如药包直径为30毫米的62%代那买特(按照美国的命名，62%代那买特就是指含62%硝化甘油的代那买特或威力与它相同的代那买特)爆炸后，其气体产物中的一氧化碳为8.5升/公斤，氮的氧化物为4.2升/公斤。装药直径为20毫米时，则上述数值分别为9.0升/公斤和12.5升/公斤。

有的研究者[61]还发现，如用浸透石蜡的纸做药包壳，也可影响气体产物的组成，即大大增加一氧化碳的含量。

有人提出，对每100克炸药的包装纸为2克时，其石蜡含量应少于2.5克。对这样的石蜡含量，所生成的有毒气体量为：26.4升/公斤的一氧化碳和37.7升/公斤的氮氧化物。

若石蜡含量为4.0克时，则生成的一氧化碳量是29.5升/公斤，氮氧化物的量是59.7升/公斤。

按照文献〔62〕的观点，石蜡纸也降低了炸药对甲烷的安全性。这种观点是对高正氧平

● 卡邦尼特为负氧平衡炸药，当时错误地认为它燃烧不完全，爆热和爆温都低，用来采煤是安全的。——原注

衡的炸药（安全纳夫塔利特（naphthalite）和安全代那买特，正氧平衡分别为＋13％和18％）而言的。正如文献〔42〕所指出的那样，此现象仅存在于高正氧平衡的炸药中。如果炸药只是稍具正氧平衡，则石蜡纸对提高其安全性反而是有帮助的（图141）。

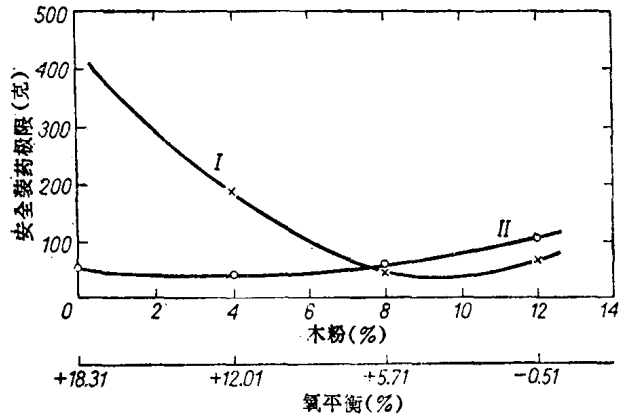


图141　石蜡纸药包对不同氧平衡的炸药的安全性的影响〔42〕

Ⅰ—纸药包；Ⅱ—石蜡纸药包。

很好的封堵炮眼，至少占整个炮眼的$\frac{1}{3}$，可抑制大量毒性气体的生成。

苏联进行的试验指出，爆炸产物中一氧化碳和氮氧化物的含量受爆炸发生地的介质的影响。在煤矿中爆破时，一氧化碳和氮氧化物含量较高，而在铜、铁矿层中爆破时则较低。所收集的这方面的数据列于表100中。

表100　在不同的矿层中爆炸后，产物中毒性氧化物含量

炸药	煤矿爆破		铁矿爆破	
	一氧化碳（升/公斤）	氮氧化物（升/公斤）	一氧化碳（升/公斤）	氮氧化物（升/公斤）
2号阿蒙尼特	40.7	29.8	4.7	7.9
62％代那买特	54.3	4.8	3.3	8.0

可由炸药中氧化剂所能提供的氧量和炸药中可燃成分所需的氧量来计算氧平衡。炸药中最常用成分的氧值见下表。

表101　矿用炸药的常用成分的给氧量或需氧量

氧化剂	1公斤物质给出的氧量（公斤）	氧化剂	1公斤物质给出的氧量（公斤）
无机盐		氯酸钠	0.450
硝酸铵	＋0.200	硝酸钠	0.470
高氯酸铵	0.340	有机物质	
氯酸钡〔$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$〕	0.298	硝化甘油	0.035
硝酸钡	0.306	四硝基甲烷	0.490
硝酸钙〔$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$〕	0.339	需氧物质	1公斤物质完全燃烧时所需的氧量（公斤）
氯酸钾	0.396		
硝酸钾	0.396	铝	－0.890
高氯酸钾	0.462	纤维素（$C_6H_{10}O_5$）	1.185

（续）

需氧物质	1公斤物质完全燃烧时所需的氧量（公斤）	需氧物质	1公斤物质完全燃烧时所需的氧量（公斤）
木炭	2.667	硝基胍	0.308
黑索金(RDX)	0.216	硝基萘	1.988
硝化二乙二醇(DGDN)	0.408	太安	0.100
二硝基萘	1.394	硫磺	1.000
二硝基甲苯(DNT)	1.144	三硝基甲苯(TNT)	0.740
硝化纤维素(11.95%N)	0.387	三硝基二甲苯	0.896
硝化乙二醇	0.000	木粉($C_6H_{10}O_5$)	1.185

5-7-4 增加安全性的惰性成分

长期的经验表明，增加炸药对甲烷和煤尘的安全性的最有效的非爆炸性成分是氯化钠和氯化钾，后者更为有效，这无疑是由于钾离子对气相爆炸反应的抑制作用。在后面讨论消除枪炮火焰问题时将进一步讨论这个问题（第415页）。甲烷-空气混合物的爆炸和炮口气体与空气混合物的爆炸属于同类现象。与后一种情况相同，无疑的是，甲烷-空气混合物爆炸的抑制，在较小程度上是一种热现象，是由于燃烧火焰的温度下降所致。而在更大的程度上，是基于含钾离子的物质喷入气体中所致。许多研究者指出这不仅仅是一种热现象，文献〔38〕并以实验证明了这一点。在实验中，用砂子代替氯化钠加入炸药中，并调配砂量使其热容量与氯化钠相同，但发现砂子的存在不能抑制甲烷-空气混合物的爆炸。

有人[63]也报导了在试验巷道中这方面的实验结果。试验采用的装药含有90%的80/20阿蒙尼特（80%硝酸铵和20%TNT的混合物），10%的不同的盐类。在钢制臼炮中装药200克，不加封堵。当周围空气中含甲烷8～10%时，测定的引爆甲烷的百分数见表102。

表 102

盐	比热	引爆甲烷的百分数
KF	0.200	0
KH_2PO_4	0.208	20
KCl	0.162	40
K_2SO_4	0.178	40
KNO_3	0.221	60
NaCl	0.206	60
Na_2CO_3	0.273	70
CaF_2	0.215	80
$CaCO_3$	0.189	100
NH_4Cl	0.363	100
$Pb(OOCCH_3)_2$	0.134	100

这些数字表明，高比热与抑制甲烷爆炸无关。例如，氯化铵的比热大，但并不使它有助于抑制甲烷的爆炸。

如前所述（第325页），有人曾提出采用氯化铵和硝酸钠按化学计算比的混合物作为钠离子的有效来源，它对抑制甲烷爆炸有显著的作用。

表103 加入各种盐类对甲烷-空气混合物爆炸性质的影响

盐类	最小发火点	不同温度下的爆炸延滞期（秒）							
	（℃）	750℃	760℃	770℃	780℃	790℃	800℃	810℃	820℃
不加盐	710	1.8	1.0	1.0	0.8	—	—	—	—
$CaCO_3$	710	1.4	1.1	0.9	0.7	—	—	—	—
NaCl	730	3.2	1.9	1.4	1.0	0.8	0.6	—	—
LiCl	790	—	—	—	—	—	4.2	2.2	1.95
KCl	800	—	—	—	—	—	5.6	3.9	1.85
$CaCl_2$	810	—	—	—	—	—	—	4.0	3.0

有的研究者研究了各种盐类对甲烷-空气混合物发火点和爆炸延滞期的影响（表103）。

这些实验证实了氯化钾的抑制爆炸效力高于氯化钠（关于氯化钾对其他气体爆炸混合物的抑制作用见文献〔63〕）。

文献〔42〕得到了一些很有意义的研究结果，该结果指出氯化钾具有很高的效力，而氯化钠的效力则略低。对硝酸钾和硝酸钠的作用的研究也是值得注意的。人们发现它们只在用量较小时才具有良好作用，而用量较大时，几乎没有作用。

按照文献〔53〕的说法，氯化铵似乎特别适用于作为硫矿炸药中的冷却剂。

文献〔53〕也报导了一些证明惰性盐的抑制效力随其细度而增加的实验（表104）。表中数字是对氯化钠而言的。炸药中含氯化钠35%或40%，装药在甲烷-空气混合物中爆轰。

表104 惰性盐的抑制效力与其细度的关系

氯化钠颗粒的平均尺寸（毫米）	氯化钠的含量（%）	引爆的百分数（%）	铅堵试验测出的炸药威力（厘米³）
1.38	35	100	221
1.16	35	100	219
0.70	35	70	210
0.38	35	85	216
小于0.14	35	10	192
1.38	40	100	197
0.70	40	45	187
0.38	40	5	181

近来，英国介绍了一种“超级安全”炸药，其中冷却盐的颗粒比通常用的更细（第359页）。

文献〔53〕报导了一种含硝酸铵和TNT（比例为80:20）的炸药的装药极限、威力、爆热、爆温与氯化钠或氯化钾含量的关系（表105）。

值得令人注意的是，含氯化钾的炸药的计算爆热和爆温较高。尽管如此，作为一个增加炸药在沼气存在下使用的安全性的组份，还是氯化钾效力较高。这证实了以前的观察结果，即钾离子是气体爆炸的有效抑制剂。

有人〔42〕报导，含8%的硝化甘油、0.3%的硝化纤维素和8%的木粉的硝铵炸药也具有类似的结果。炸药中氯化钠或氯化钾的加入量分别为1～15%和1～10%，并取代出相

表105 炸药的装药极限和爆力等与氯化钠或氯化钾含量的关系

惰性盐的含量 (%)	装药极限（克）		铅堵扩张值（厘米³）		爆热（千卡/公斤）		计算温度（℃）	
	NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl
10	100	150	340	342	817	845	2100	2120
15	200	250	296	298	745	774	2040	2070
20	350	450	272	279	673	703	1980	2023
25	450	550	245	254	600	632	1920	1975
30	550	650	214	226	525	560	1860	1926

应量的硝酸铵。

1914年，某研究者[64]建议在炸药装药中使用一种由不可燃的和非爆炸性物质制成的被筒。该研究者推荐用下述惰性材料制造被筒：碎砂、含结晶水的盐类（如硫酸钠）、高温时挥发的盐类（如氯化钠、氟化钠、冰晶石）、高温时分解的盐类（如氯化铵）。在纸管的二层壁间放上此类物质，即制成了被筒。

初步的实验已指出了这种发现的重要性。例如，实验发现，甚至多达800克爆胶配上与其等重的氯化钠或氟化钠制的被筒不会引爆甲烷或煤尘。但若不加惰性被筒，100克爆胶就足够引爆甲烷或煤尘。

1930年，在比利时进行研究后，采用了下述规格的惰性被筒：

被筒厚度：3毫米

被筒组成：25%粘合剂（通常是硫酸钙或粘土）

75%盐类：氟化钠或氟化钙或氯化钠与至少35%氟化钠的混合物。

被筒物质的总重量为每100克炸药重65克。

后来，安全炸药的被筒厚度增至5毫米（S. G. P.——第343页），岩石炸药的被筒厚度增至6.5毫米。

1947年，引入碳酸氢钠作为最有效的被筒用盐。

约在1933年，应用此类被筒的工作也开始在别的国家进行。苏联采用了在纸管内放入粉状盐类制成的厚度为9毫米的被筒。

在英国某试验巷道中，试验了下述物质作为被筒时的作用。

①抑制甲烷-空气混合物爆炸的物质，如氯化钾；

②具有高的热传导性的冷却物质，如铁屑；

③放出不可燃气体的物质，设想它能在爆炸区周围形成气体被筒，如碳酸氢钠；

④还原性物质，它可与空气中的氧化合，而除去甲烷爆炸的必要成分，如次硫酸钠。

试验巷道中的实验表明，添加大多数此类物质后，使装药极限增加至臼炮中不能放置的程度。因此，进行了很严谨的试验，即将炸药直接悬挂在甲烷-空气混合物中爆轰。在此条件下，装药极限与臼炮中所确定的值相比，几乎减少了四倍。

表106为蒂斯炸药（第315页）配有4毫米厚被筒时的一些实验结果。

在这些实验的基础上，英国介绍了一种被筒，内装亚硫酸氢钠，它价格低廉，效果较好。该被筒厚度约为2.5毫米，外面包上未浸渍的不透水的纸。配用这种被筒的炸药标以符号“S”(加被筒的)。

表 106

被筒中的物质	装药极限（克）	被筒中的物质	装药极限（克）
无被筒	56	草酸亚铁	226
硅藻土	113	水合碳酸钠	226
硫酸铅	170	次硫酸钠	283
硫代硫酸钠	170	碳酸氢钠	283
亚硫酸氢钠	170	铁屑	340
甲酸钠	226	比利时混合炸药 *a* 和 *b*	170
二氧化锰	226	比利时混合炸药 *c*	226

使用被筒时，炸药的爆炸强度稍微有所减小，但不降低炸药的爆轰感度；而在存在甲烷和敏感煤尘的矿中使用的安全性则大大增加。

然而，制造被筒时引起了一些新的和未预料到的困难，如炸药芯有时中心对不准，或是被筒中的物质移向一端而形成装药爆轰传播的壁障。

显然，如故意除去被筒，则由被筒带来的安全性也随着失去。这种情况是可能发生的，譬如当装药孔太窄时。

为了防止此危险，人们提出并采用了各种解决办法。例如采用硬被筒。在比利时，用压制氯化钠环或碳酸氢钠环（图142）或者挤压氯化钠和湿粘土的混合物，然后再干燥后制成硬被筒。

这样制成的被筒炸药还有利于爆轰，资料〔60〕建议采用瓷土、氯化钠和硫酸钙制成的被筒。

有人〔65〕提出了增加被筒机械强度的另一种方法：用“碳酸氢盐毡”——90%碳酸氢钠

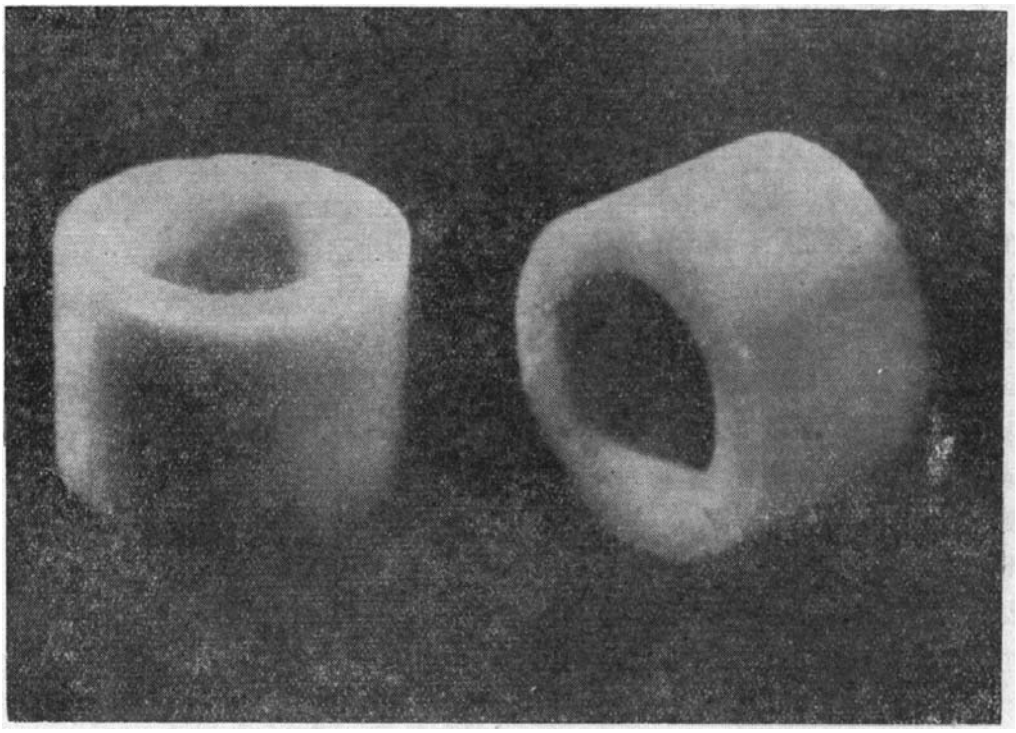


图142 制坚硬被筒的氯化钠环或碳酸氢钠环(比利时)

和10%纸浆来制造被筒。

英国还提出了另一个解决办法，将惰性物料直接而均匀地混入炸药中，而不是做成一个分开的被筒[66]。这些炸药的标记为“Eq. S.”，即表示其安全性和同类被筒炸药相当。

除了普通的惰性被筒以外，德国和苏联还发展了活性被筒，该被筒系由“冷却”盐和硝化甘油组成，其理由如下：

①由于被筒中的硝化甘油参加爆轰，因而爆轰后，被筒中的物料喷散较好，因此也与炸药的爆轰产物混合较好。

②被筒本身就是炸药，因此它不减弱炸药的威力，且不阻挡装药间的爆轰传播。

德国使用的活性被筒中含12%或15%的硝化甘油、33%或35%的氯化钠和50%或55%的碳酸氢钠。每个药包由 70 克炸药和 50 克被筒组成。

苏联使用的活性被筒由硝化甘油、氯化钠、氯化钾、硝酸钠和木粉组成。

比利时引用了一种称为比卡别脱（Bicarbite）的专用装药，它由 85%碳酸氢钠和15%胶化硝化纤维素组成，并与炸药装药交替地放入炮眼中。改变炸药装药对比卡别脱装药的数量比例，可以调节对甲烷和煤尘的安全程度。

近来，有些人[67]研究了含卤素的有机化合物的作用，这类物质有四氯化碳、六氯乙烷、γ-六氯环己烷、氯丹（$C_{10}H_6Cl_8$）、碘仿以及碘。

人们发现上述的有机化合物能抑制甲烷-空气混合物的爆炸，特别是当它们首先被热分解时。在炸药中加入这些化合物，以便它们在爆轰过程中发生某些分解，这看来是适当的。这些化合物似乎不生成本身能增加安定性的物质。

5-7-5 惰性中和剂

由于硝酸铵中常含有少量游离硝酸，因此也应在含硝化甘油的硝铵炸药中加入一定量的物质来中和酸。由于可溶性碱（如碳酸氢钠）对硝酸铵和炸药混合物中的其他成分（如TNT）有不利影响，因此应采用不溶性碱，如碳酸钙或碳酸镁。也可采用氧化铁，如黄铁矿灰。

在含少量硝化甘油（4～8%）的炸药中，加入木粉（第 326 页）可获得足够的安定性。

为了降低密度，有时在炸药中加入大量（6～12%）的轻质木粉、泥煤粉或植物纤维（如纤维素）。这样可大大降低炸药的密度（至0.70），并增加炸药的爆轰感度。

粉状的塑料泡沫也可用于此目的。

苏联在炸药装药中加入碱性物质的药包来中和酸及不完全爆轰时可能产生的有害产物（如二氧化氮）。此种药包由氢氧化钙组成，重量为整个封堵物的25%。它能使酸性产物（CO_2 和 NO_2）的量约减少10～20%。

封堵物中加水有同样的作用。

英国使用的、改进爆炸产物组成的一个重要成分是硫酸钙。

英国也曾试验了加硫酸钡的作用。此物质有其特殊性质，能敏化浸于水中的硝化甘油凝胶，而使炸药在深达 2750 呎的水下能以 6000 米/秒的爆速传播爆炸。根据文献〔4〕的说法，此现象可能是由于冲击波在炸药和敏化剂的界面上反射所致。这种效应仅当敏化剂被压至某一最小密度以上时才能产生。这种现象被用于设计供深度地震勘探爆炸的炸药。

§5-8 矿用炸药的试验

任何拟用于矿中的炸药都必须满足某些要求，并保证完全安全。所有矿用炸药，采煤和采石的，在允许使用前都必须经过试验。各国的试验方法是不同的，下面介绍的主要是根据波兰所应用的方法。

5-8-1 爆轰的传播

为了研究炸药的这个性质，必须测定在二个药包之间能传播爆轰的最大距离。测定时采用的药包每个重100克，直径30毫米，一个药包上装有8号雷管，第二个药包上不装雷管。这个最大距离不应小于3厘米；对专门的许用炸药来说，不应小于4厘米；对硝铵炸药，通常为4～8厘米；对代那买特则距离更大。有时，爆轰的传播距离以药包直径(例如32毫米）为单位来表示。

5-8-2 爆轰感度

为了测定爆轰感度，可使用3个药包，每个重75克，直径25毫米；或使用四个药包，每个重100克，直径30毫米。这些药包紧挨着排成一行，在一端用一个尽可能最弱的雷管起爆。这些被试验的炸药在上述条件下以一个弱雷管● 起爆应该能完全爆轰。能引起上述药包爆轰的最弱的雷管即表明给定炸药的爆轰感度。

试验爆轰的传播和爆轰感度是为了确定在炮眼里，某种给定的炸药能否保证完全爆轰。不完全爆轰是不允许的，因为它会造成时间和工作的耗费，且继发爆破时会引起意外事故。这二种试验都经常用作生产中的检验。但这些试验不应用于刚制出的炸药，因为炸药在贮存若干天后才能得到符合实际的试验结果。例如，根据试验[68]，许用炸药布拉迪特F（第365页）最初的爆轰传播值为14～15厘米，第二天，相同的药包，其值不超过7厘米。原因是由于新混好的炸药中含有相当大量的空气，它能大大促进爆轰的传播。若干天后，甚至若干小时后，过量的空气逸出后，爆轰传播能力就下降。然而，炸药中的这些变化并未大到足以影响爆速和铅铸扩张值的程度。

在含有大量与胶棉一同胶化的硝化甘油代那买特和爆胶中，由于空气的存在而引起的性质变化，要持续很长的时期（经常在一年左右），因为分散在粘滞的爆胶胶体中的空气在其中逗留的时间比在粉状炸药中要长得多。例如，含91%硝化甘油和9%胶棉的爆胶在混好的当时，其铅铸扩张值为580厘米^3，两天后为545厘米^3。贮存较长时期（一个月以上）后，此值降至500厘米^{3}或更小。

爆速也有类似变化。例如，含62.5%硝化甘油、3.5%胶棉、28%高氯酸钾和6%木粉的代那买特在混好后的当时，爆速为7000米/秒；六个月内，爆速可降为2750米/秒。如将炸药保存在温室内，爆速可降至更低——直至1800米/秒。如果由于硝酸铵或氯酸钾的结块使药包硬化，那么，爆轰的传播便会变坏，且爆轰变弱。

因此，拟作爆轰传播和爆速试验的炸药，必须经过至少24小时的陈化处理。

● 在某些国家里(包括波兰)，为了测定矿用炸药的爆轰感度，近来已采用了一些特种标准雷管，它们分别含有0.05、0.1、0.15、0.20克等的叠氮化银，较强的含有0.60克叠氮化银或与它当量的叠氮化铅。——原注

对于代那买特，应在若干天后，接着在若干星期后作重复试验。

用于这些试验的雷管必须是可靠的，且其起爆强度须经过校准。

应当指出，爆轰的传播不仅取决于炸药的组成和上述因素，也取决于药包直径、密闭性和密度。

爆轰传播值随直径增加而增加，至某一直径后变为常数。

有人[69]研究了爆轰的传播与药包直径的关系，其结果如图143所示。

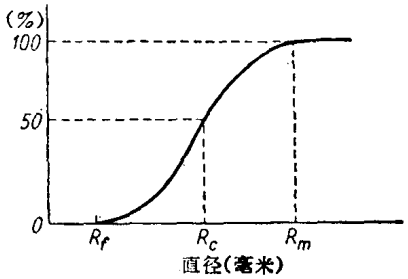


图143 爆轰或然率(以%表示)与药包直径的关系[59]

R_f—不发生任何爆轰传播的直径；R_c—“临界直径”(50%爆轰传播或然率)；R_m—产生100%爆轰传播或然率的最小直径。

在密闭空间（管中或炮眼中）的爆轰传播值高于敞口空间的值。根据文献[70]，例如含硝化甘油4%的硝铵炸药，通常的爆轰传播值为10～15厘米，在臼炮中的值则为19～23厘米。同一文献还研究了爆轰传播值随密度变化的情况，一些硝铵炸药的试验结果见图144。

密度超过一定值（高于1.1）后，爆轰传播值随密度而下降的现象似乎是特别有意义的。有人早在1926年就已指出[70]，炸药爆轰所产生的冲击波以大于爆速的速度沿着炮眼或臼炮移动（例如在35/42毫米的管中，爆速为3220米/秒，而冲击波速度为3830米/秒）。这种冲击波可压“死”装药，使其爆轰难以传播。

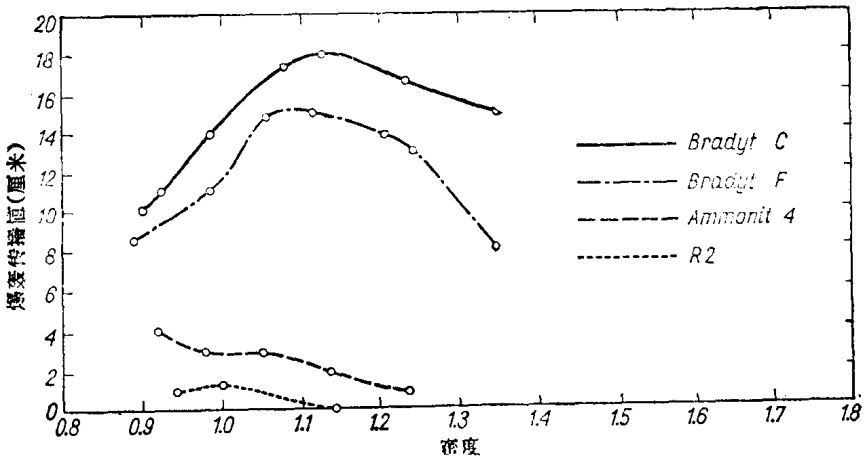


图144 爆轰传播值与密度的关系[70]

有些人[59]认为，在含液体煤焦油的硝铵炸药中，加入表面活性剂会改进爆轰的传播，并增加爆速。他们设想表面活性剂增加了硝酸铵固相和煤焦油液相间的反应速度。

文献[71]给出了一系列的图线来说明矿用炸药贮存期间爆炸性质的变化情况。

图145指出，在贮存期间，代那买特和硝铵炸药的威力（在弹道臼炮中的测出值）仅有很小的减弱。图146指出了炸药在贮存期间爆轰传播值的变化情况。胶质炸药（35%硝化甘油）爆轰传播值的下降，在将这种炸药重新捏和后可以制止这种下降并恢复原值。爆轰传播值随温度的变化情况见图147。这些炸药在贮存期间爆速的变化情况见图148。表107还给出了某些炸药在不同温度时的爆速值。

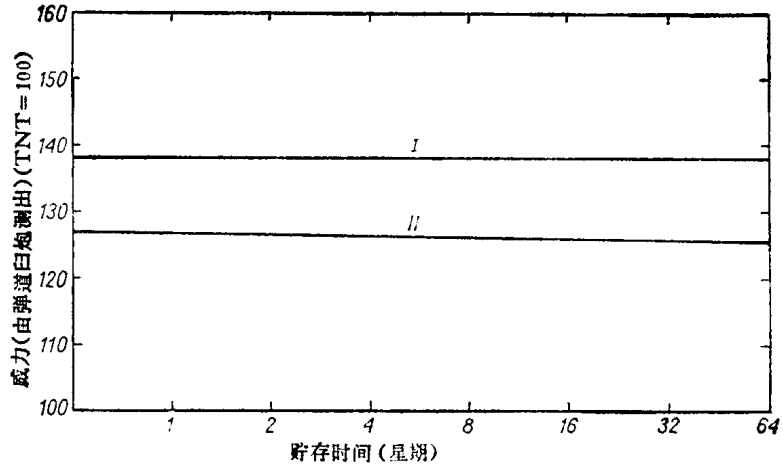


图145　炸药贮存时威力的变化[71]

Ⅰ—B型硝酸铵胶质炸药(含35%硝化甘油)；Ⅱ—Ⅰ型硝铵炸药(含6%硝化甘油和76%硝酸铵)。

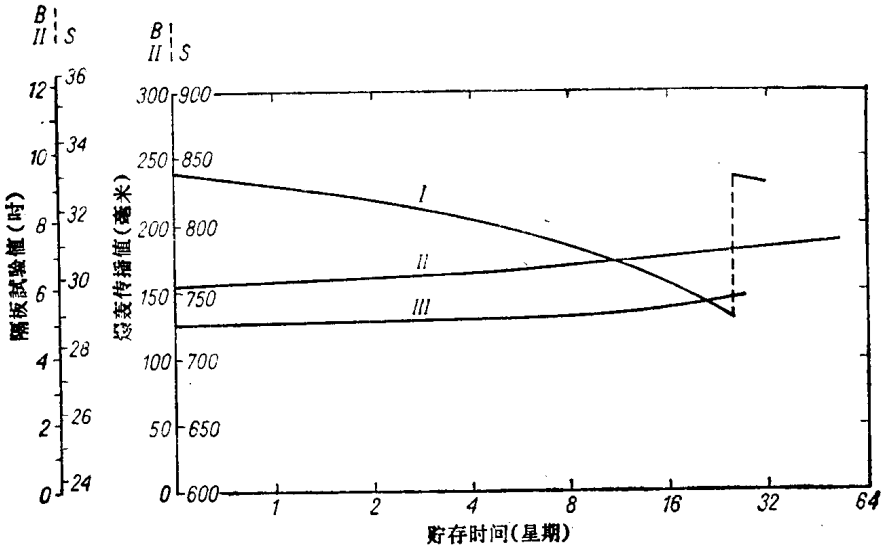


图146　炸药贮存时爆轰传播值的变化[71]

Ⅰ—B型硝酸铵胶质炸药(含硝化甘油35%)，直径1吋(25毫米)；Ⅱ—Ⅰ型硝铵炸药(含硝化甘油6%，硝酸铵76%)，直径1吋(25毫米)；Ⅲ—S型半塑性炸药(含硝化甘油54%)，直径$1\frac{3}{16}$吋(30毫米)。

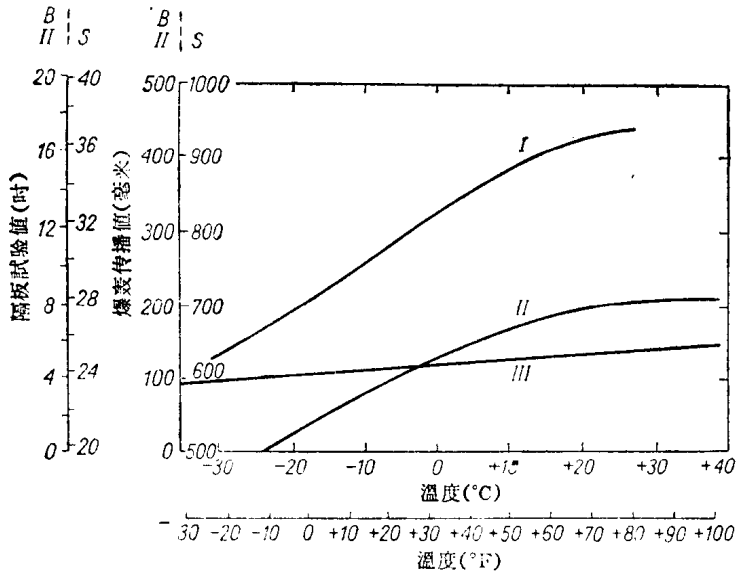


图147 炸药的爆轰传播值随温度的变化[71]

Ⅰ—S型半塑性炸药(含54%硝化甘油)；Ⅱ—B型硝酸铵胶质炸药(含35%硝化甘油)；Ⅲ—Ⅰ型硝铵炸药(含6%硝化甘油和76%硝酸铵)。

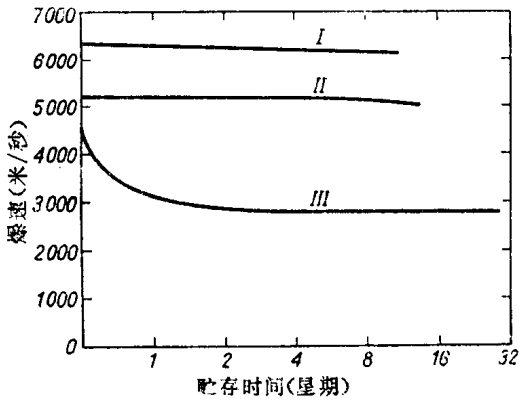


图148 炸药贮存时爆速的变化[71]

Ⅰ—B型硝酸铵胶质炸药(含35%硝化甘油)，铁管直径1吋(25毫米)；Ⅱ—Ⅰ型硝铵炸药(含6%硝化甘油和76%硝酸铵)，铁管直径1吋(25毫米)；Ⅲ—B型硝酸铵胶质炸药(含35%硝化甘油)，硬纸管直径$1\frac{9}{16}$吋(40毫米)。

表 107

温 度 (℃)	含35%硝化甘油的硝酸铵胶质炸药 (米/秒)(用8号雷管起爆)	含6%硝化甘油的硝铵炸药(米/秒) (用8号雷管起爆)
−25	2300	3350
0	2450	3350
+35	2700	3600

5-8-3 炸药的威力

采用通用的方法来测定炸药的威力，最常用的试验是测定炸药的铅垛扩张值和爆速。某些国家则是测定铅柱和铜柱的压缩值。在有些国家，也采用弹道臼炮试验，炸药生产时

应随时抽验炸药的威力。

5-8-4 对甲烷和煤尘的安全性试验

用于含甲烷和可爆煤尘煤矿的炸药，必须通过试验巷道的试验。对此，各国采用不同的方法。关于试验巷道的数据和试验方法归纳于表108中。

表 108

国别	巷道尺寸		气体室大小	气体			臼炮中的炮眼		封堵	装药直径
	长度（米）	直径（米）	（米）	种类	浓度（%）	温度（℃）	长度（厘米）	直径（毫米）	方法	（毫米）
比利时	20	1.6	10	沼气	9	15～20	50	55	不封堵	30
捷克	24	1.8/1.4（椭圆形）	10	沼气	8～9	—	60	55	—	—
法国	12 12	2.0 2.0	15.7 22	沼气	8～9	常温	22 34	38	用钢盘封堵	—
英国	15	1.5	10	天然气	9±0.25	—	120	55	封堵或不封堵	37
日本	34	1.55	6.8	甲烷	9	20±10	120	55	不封堵	32
德国	25	1.35 1.8（椭圆形）	10	甲烷	8～9.5	28～30	60	55	不封堵	35
波兰	44	2.0	10或20	甲烷	8～9.5	—	70或120	50	不封堵	33
美国	30.5	1.9	17.8	天然气	8和4②	20～30	55	57	1磅干粘土封堵或不封堵	32
苏联	若干个巷道	1.5～1.8	10～11	甲烷	8～10	-10～+30	90①	55①	湿粘土封堵	31～32

① 在炮眼容量增加小于初始容量50%前，允许使用臼炮。

② 4%浓度仅当巷道的搁板和底板上放有煤尘时才应用。

1. 波兰的试验巷道

试验矿用炸药的试验巷道（图149）为一个长44.2米，内径2.0米的圆形截面的熟铁管。管的一端是敞开的，另一端用混凝土块封住。在混凝土块的孔里安装钢制臼炮（图150）。该孔通过安全阀、通气轴和风挡与强力通风机相连，以便在爆炸后向巷道里送空气。安全阀和风挡封闭住通气轴并保护通风机在爆炸试验时免受意外损害。

沿巷道全长铺设铁制底板，底板下灌满混凝土（靠近封闭端的三米处除外，该处装有加热管）。

巷道内，离封闭端3.4米处设有一环，用以固定纸隔板而形成一个10米^{3}的室。室内充有甲烷和空气的混合物。冬季，用设在底板下的加热管用蒸汽将该室加热至0℃以上。

面向观察站的巷道壁上，沿全长每隔1米和2米开有观察窗，用来观察爆炸过程。

爆发端的头几个窗之间开有一孔，引入起爆引线和测定巷道内部温度的装置。

铺设好电缆后，装上纸隔，将电缆通过短路装置与观察站相连。

封闭爆发端的混凝土块位于一间隔室内，在此间隔室中装有甲烷配送机和通风机。

在距巷道约10米远，沿巷道长度的中间，设有观察站来起爆装药和观察结果。

波兰建立了下述标准，自1950年起实行：试验所用的药包直径为32毫米，放入直径为50毫米的臼炮中，不加封堵。当在沼气存在下试验许用炸药❶时，作十发试验，每发

❶ 即对沼气和煤尘来说是安全的炸药。——原注

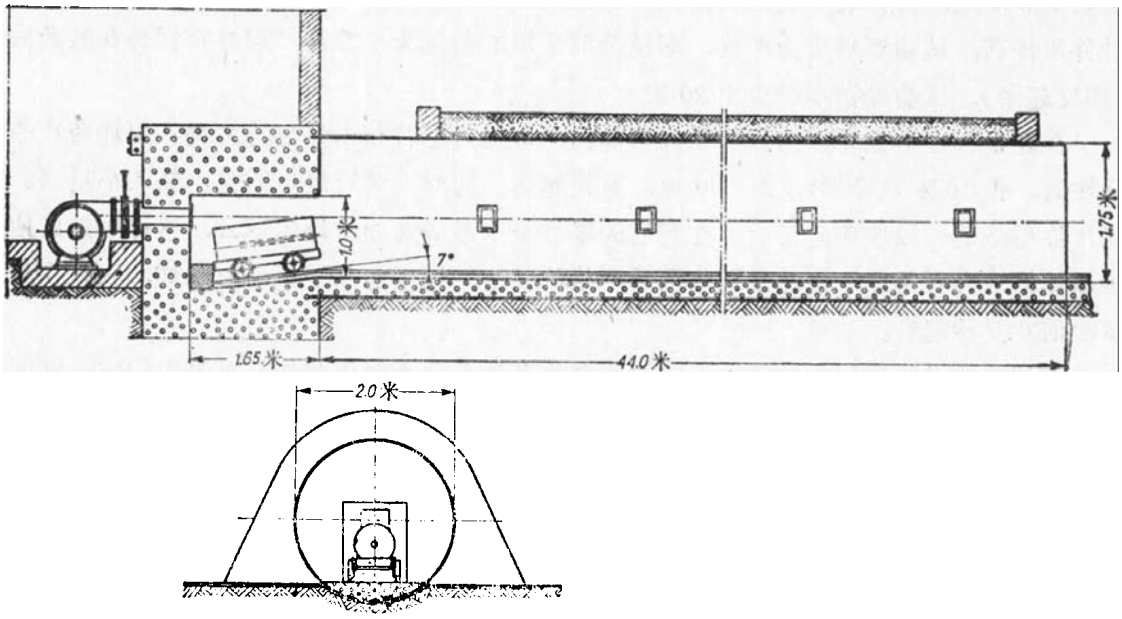


图149　波兰某试验巷道示意图

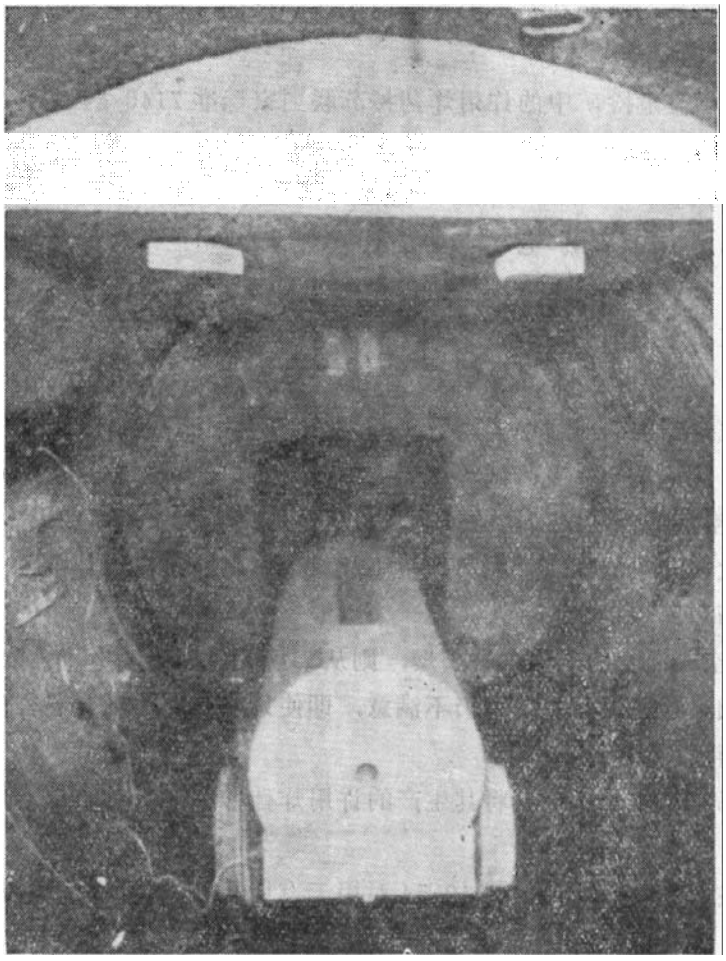


图150　波兰某模拟采煤工作面的试验巷道的封闭端

装药重500克，雷管装于装药前面（即直接起爆），空气中甲烷的含量为8～9.5%。对特种许用炸药，试验要求更为严格，即试验时采用的药量为1公斤，起爆雷管装在装药后面（即反起爆），试验发数不得少于20发。

在煤尘存在下试验普通炸药和许用炸药（即梅丹尼特和卡邦尼特两类许用炸药）的安全性时，作10发试验，每发重500克，直接起爆。同时在装有煤尘的包内装入小量（5～7克）许用炸药，以便在起爆后，在巷道的爆炸室中形成悬浮的煤尘烟云，这样可造成使煤尘爆炸的最有利条件，因此是对炸药最严格的试验。煤尘包几乎须同时爆炸，仅仅在炸药试验前0.5秒起爆。

在试验巷道的臼炮中按经典的方法起爆炸药装药并不能表明炸药对煤尘的安全性的真实情况，因为在这种条件下，常用的炸药不能引爆煤尘。因此有时用斜射臼炮（图138）作非正式的辅助试验。

特种许用炸药要在更强烈的条件下进行试验。即如前所述，反起爆1公斤炸药，以形成煤尘烟云，且试验发数不能少于20发。人们还采用专门的方法来试验煤尘存在时的安全性，即同时从两个相对的臼炮中各自起爆1发1公斤的装药。两个臼炮之间的距离为1米。产生煤尘烟云的方法同上所述。装药用反起爆法试验20发。这种试验是特别严格的，检验产品时要经常重复做这样的试验。

此外，还拍摄炸药装药在空气中爆炸时生成的火焰，作为一种辅助试验。

2. 苏联的试验巷道

在苏联，用于有危险矿中的许用炸药按苏联国家标准7140-54进行试验。

从每批生产的炸药中抽取2%箱的样品作试验。

试验巷道如图151所示。巷道的封闭壁上开有直径300～400毫米的孔，装在小车上的臼炮即对准此孔。

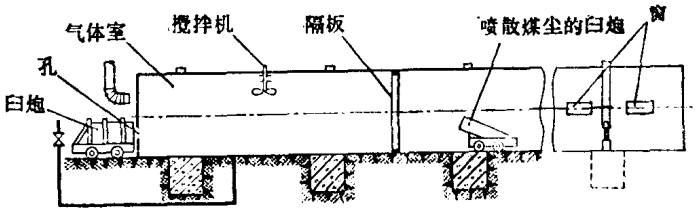


图151 苏联试验巷道示意图（按照苏联国家标准7140-54）

试验在甲烷-空气混合物中使用的炸药时，装药重600克；试验在煤尘中使用的炸药时，装药重700克。

对在甲烷-空气混合物中使用的炸药，每批炸药试验三次；而在煤尘中使用的炸药，每批炸药试验二次，其中的一次，在臼炮中不放煤尘，另一次在炮膛中放100克煤尘，其中大部分放在装药和臼炮口之间。

如果甲烷-空气混合物或煤尘被引爆，则从二倍数量的箱子中，抽取二倍数量的样品作重复试验。如果这些试验的结果仍不满意，即使只有其中一项（混合气体或煤尘）不合格，则该批炸药报废。

生产工厂每年至少一次，需将其生产的许用炸药样品（每种不少于60公斤）送往指定部门检验。

指定部门按照苏联国家标准7140-54对用于有甲烷-空气混合物或煤尘的许用炸药样品进行检验。

指定部门还对新产品或试制批进行试验（审定该炸药是否许用），每批作10发甲烷-

空气混合气试验，10发煤尘试验（5发作无煤尘试验，5发作有煤尘试验，将煤尘100克放于臼炮里）。

作有甲烷存在的试验时，炮眼封堵法如下：

将可塑粘土干燥至水分含量小于5%，取其四份与一份水混合，仔细搅拌成均匀的糊状，用作封堵物。

将50～55克这样制得的含20～25%水分的粘土压成10毫米厚，直径55毫米的圆饼，作为封堵物（图152）。

（1）甲烷存在时的试验方法　在实验巷道中用一防气隔板分隔出容积为10～11米^{3}的爆炸室。

被试验的炸药药包，一个接一个地放在臼炮中，使装药达到炮眼底，最后一个药包高于臼炮口的距离不少于5厘米（图152）。

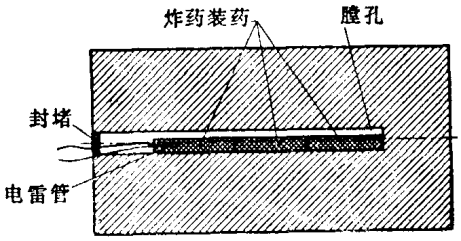


图152　粘土封堵的已装药的臼炮
（苏联国家标准7140-54）

在靠臼炮口的药包上装上一个8号瞬发雷汞-特屈儿电雷管。臼炮口用可塑性粘土封堵。

将装填好的臼炮通过窗口移入实验巷道的爆炸室中。

往爆炸室中充入气体（天然甲烷或合成甲烷），气体中含甲烷不少于90%，含氢不多于8～10%。

起爆前，用电扇或混合器对甲烷-空气混合气进行搅拌，并用Sager吸移管或气体分析器测定甲烷的含量。

室中甲烷-空气混合物的温度应在－10～＋30℃之间。

（2）煤尘存在时的试验方法　煤尘存在时的试验是在没有隔板的试验巷道中进行的。炸药药包和电雷管的设置同上所述。

用作试验的煤尘从规定煤矿的煤层中提取，再经碾碎而成，它含29～35%挥发物、少于9%的灰分和少于2%的水分。试验煤尘也可用其他组成与上相同的煤制得。

按照苏联国家标准4403-48的规定，煤应磨碎至在15号筛上的残留物少于10%和至少有50%的煤尘通过16号筛。

用一个长500～700毫米、口径150～220毫米、装有50±5克受试炸药的喷枪将煤尘喷入试验巷道中。装药上装有纸壳或铜壳的8号雷汞-特屈儿电雷管。有6±0.1公斤煤尘喷在装药上。

喷枪的位置是：

对1500毫米直径的巷道，距巷道底11.5米；

对1600毫米直径的巷道，距巷道底10.0米；

对1800毫米直径的巷道，距巷道底8.0米；

与巷道水平轴的夹角为20°。

装在臼炮中的试验装药重700克。在第一个药包上装上一个纸壳或铜壳的8号雷汞-特屈儿电雷管。在受试炸药起爆前5～10秒开始喷散煤尘。

如果在上述条件下，700克装药不能引爆煤尘，则认为此炸药对煤尘是安全的。

如果在臼炮膛内或在爆炸室内发现有炸药残渣，不管是否引爆煤尘，则认为该试验是失败的。

5-8-5 统计学在炸药的巷道试验中的应用

第二次世界大战期间，有些人[72]发展了测定炸药冲击感度的专用实验方法，该法提出了平均值的统计学估算法。此即所谓布鲁塞顿（Bruceton）上下限法。该法的主要优点是提高了准确度，能经济地测定平均值，比其他方法的试验次数要少。

有些人[73]把这种方法用于巷道试验中，测定许用炸药对煤尘的引爆性。现在，美国也采用这种方法作为测定安全炸药装药极限的标准程序。图153给出了该方法的一般概念。通常，用此法测定对沼气或煤尘引爆或然率为50%的装药量（W_{50}）[75]。

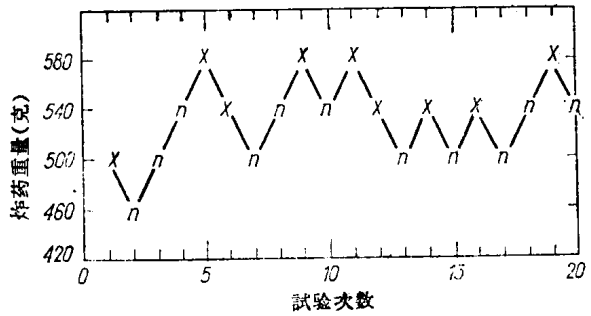


图153 用上下限法测定许用炸药对沼气的引爆性[74]

§5-9 矿用炸药的安定性

炸药的化学安定性取决于它们的成分。不含硝化甘油的炸药可以长期贮存。硝铵炸药必须防潮。防潮的硝铵炸药的贮存期可长达6个月。实际上，所有含硝化甘油的炸药应该很快地用掉（在1～3月内，取决于不同国家的规定）。必须记住，硝酸铵通常含有少量游离硝酸，若未加入合适的成分将其中和，对硝化甘油是有害的，它会引起硝化甘油的分解。除了化学安定性外，物理性质的恒定也是重要的。例如，硝铵炸药药包长期贮存时常易变硬，难以爆轰，且由于装不进雷管而不能使用（第Ⅱ卷第336页）。没有加入足够量的硝化乙二醇或芳香族硝基化合物来降低其凝固点的硝化甘油炸药，在低温时可能冻结，因而需要进行解冻处理，此时可能使硝化甘油分离而发生意外危险。

§5-10 各国应用的矿用炸药

以下列出了在战时和现在各国应用的矿用炸药，按国家名称的字母顺序排列：

1. 比利时；2. 捷克；3. 法国；4. 德国；5. 英国；6. 匈牙利；7. 日本；8. 波兰；9. 美国；10. 苏联。

5-10-1 比 利 时

在比利时，较早的矿用炸药的组成见表109。

根据资料[76]，比利时炸药现在可分为四类（表110～112）。

第一类：代那买特和岩石炸药。岩石炸药的主要成分是硝酸铵、硝化甘油和TNT。当

表109　比利时矿用炸药

组　份	R I 桑塔利特 (Centralite)	B bis 萨比利特 (Sabulite)	V bis 伏拉米沃尔 (Flamivore)	安全扬克特
硝酸铵	62	51	59	42
硝酸钠	—	—	—	10
高氯酸铵	—	—	—	12
高氯酸钾	—	10	—	—
TNT	14	15	—	14
DNT	—	—	1	—
硝化甘油	—	—	11	—
硝化纤维素	—	—	0.05	—
纤维素	—	—	4.85	—
萘	—	—	2	—
碳黑	—	—	0.1	—
氯化钠	18	24	22	22
草酸钠	6	—	—	—

密度为1.1时，其爆速约为3800米/秒，它们的爆轰传播距离为6厘米。

第二类：当1400克这类炸药装药在试验巷道的钢制臼炮中起爆时，不能引爆9%的甲烷-空气混合物或煤尘。它们在岩石作业中使用时带有惰性被筒。当密度为1.1时，其爆速约为3300米/秒（装药直径30毫米），它们的爆轰传播距离为6厘米。

第三类：S.G.P.炸药。这些炸药专门与惰性被筒一起使用，并在以下两项试验中不能引爆甲烷或煤尘：

1000克装药在没有封堵炮泥的臼炮中起爆，采用反起爆法。

1400克装药在斜射臼炮中按90°角起爆。

当密度为1.1和装药直径为30毫米时，其爆速为3000米/秒，它们的爆轰传播距离为8厘米。

第四类：应用时极安全的炸药。这类炸药须通过最严格的试验。在试验巷道中，2200～2400克装药（取决于试验巷道的大小）必须不引爆甲烷或煤尘。

这类混合物，可以比卡别脱为代表，严格说来，它们不是炸药，但是也装成药包与真正的炸药药包共用，以提高它们的安全性（第333页）。

比利时在露天矿中也使用普通的黑火药或改进的“H炸药”，后者含有一定量的硝酸铵并只用在使用大量炸药装药的矿中，它专门用导爆索来起爆。

现代比利时矿用炸药的组成如下。

第一类硝酸铵炸药可用鲁普托尔（Ruptol）做代表，它的组成是：

硝酸铵	73%
硝化甘油	10%
DNT	5.5%
纤维素	5.5%
木粉	4.0%
铝	2.0%

药包直径为22、25和30毫米。

表110　第二类比利时炸药

成　　分	C. A. 伏拉克托里特 (Fractorite)	B 鲁普托尔	003 萨比利特
硝化甘油	10	10	—
硝酸铵	77	74.5	80
DNT	—	4	—
TNT	10	—	14.2
氯化钠	—	5	—
硅化钙	—	—	4
硅藻土	1.5	—	—
木粉	—	6.5	1.8
纤维素	1.0	—	—
金属皂	0.5	—	—
密度	1.1	1.04	1.1
直径(炸药药芯和被筒)(毫　米)	26/36	23/36	23/37
批准日期	1958	1957	1957

表111　第三类S. G. P. 比利时炸药

成　　分	炸药						
	克巴利特 (Cooppalite)	伏拉米沃尔	莱托邦西利特 (Nitro-boncellite)	V莱托克巴利特 (Nitrocooppalite)	米塔格尼特 (Matagnite)	萨比利特	B谢秋里特 (Securite)
硝化甘油和硝化乙二醇	35	10	10	10	10	—	35
硝化纤维素	1.5	—	—	—	—	—	1.5
硝酸铵	21.5	58	60	60	60	58.5	23.5
高氯酸钾	—	—	—	—	—	5	—
三硝基萘	—	—	—	—	—	1	—
TNT	—	—	—	—	—	14	—
氯化钠	42	25	23	23	23	20	40
木粉	—	7	7	7	7	1.5	—
密度	1.5	1.0	1.05	1.0	1.0	1.15	1.4
直径(药芯和被筒)(毫米)	30	26/36 29/40	26/36	26/36	26/36	26/36	23/36
批准日期	1955	1955	1953	1958	1955	1957	1955

表112　第四类比利时炸药

成　　分	炸药			
	阿里奥利特 (Arionite)	Ch. 41 卡布里特 (Charbrite)	Ⅶ莱托克巴利特	比卡别脱
硝化甘油	9.9	10	10.11	14.9
硝化纤维素	0.1	—	0.09	0.1
硝酸钠	55.6	54.5	55.5	—
氯化铵	34.4	34	34.3	—
碳酸氢钠	—	—	—	85
硅藻土	1.5	—	—	—
纤维素	1	—	—	—
金属皂	—	0.5	—	—
密度	1.13	1.1	1.0	1.44
批准日期	—	1957	1957	—

5-10-2 捷　克

捷克在战时使用的炸药与其它中部欧洲国家使用的差不多。

作为岩石炸药，使用了代那买特和多纳莱特，捷克的多纳莱特和德国的多纳莱特有相同的组成，它们的不同点在于前者含 6 %硝化甘油和 12～16 %硝化乙二醇。

梅丹尼特可作为安全炸药的例子（表113）。

现在使用的岩石炸药和煤矿炸药见表114。

表113　捷克的许用炸药

成分与性能	梅丹尼特 A	梅丹尼特 N
硝化甘油	—	24～26
硝化纤维素	—	0.6～1.0
芳香族硝基化合物	6	—
硝酸铵	71.5	23～27
氯化钠	20.5	42.8～49
木粉	2	—
硝酸钙(50%水溶液)	—	2.5～3.5
Palatinol A	—	0.1～0.5
密度	0.98	1.65
威力(铅堵试验值，厘米³)	240	168
爆轰传播值(厘米)	4	2
爆速(米/秒)	3850	5000

表　114

成分与性能	岩石炸药			煤矿炸药	
	盖拉丁(胶质炸药)(Gelatine)	季那蒙 I	阿斯特拉利特 I	塑性梅丹尼特 N❶	比卡别脱❶
硝化甘油和硝化乙二醇	22	—	3	25	12.5
硝化纤维素	0.8	—	—	0.8	—
硝基化合物	—	14.1	12	—	—
硝酸铵	61.9	82.9	82	25	—
硝酸钙(50%水溶液)	—	—	—	3	—
氯化钠	—	—	—	45.9	47
碳酸氢钠	—	—	—	—	40.5
木粉	—	2.75	2.5	—	—
染料	0.3	0.25	0.5	—	—
邻苯二甲酸二乙酯	—	—	—	0.3	—
密度	1.52	0.96～0.97	1.04	1.4	1.3
氧平衡(%)		+1.1	+8～+5.5	+5.4	+0.4
威力(铅堵实验值，厘米³)	370～390	320～355	270～280	150～170	20～25
爆轰传播值(厘米)	15～20	5	5	2～6	2～3
爆速(米/秒)	6200～6500	3900～4200	3800～4800	3200　3800	2350
爆热(千卡/公斤)		902	800	902	107

❶ 比卡别脱经常用作活性被筒。其药包由52%梅丹尼特和48%比卡别脱组成。

此外，胶质多纳莱特（第350页）用作岩石炸药，TNT也用于露天煤矿作业，黑火药则用在那些需要低威力和缓慢爆炸以得到大块矿物的地方。

最近列入捷克岩石炸药表[77]中的有胶质多纳莱特，其组成是：

硝化乙二醇	22.0%
胶棉	0.8%
硝酸铵	61.9%
黑索金	15.0%
染料	0.3%

其性能是：

密度	1.52
氧平衡	+6.8%
铅铸扩张值	370～390厘米^3
爆轰传播值	15～20厘米
爆速	6350米/秒
爆热	960千卡/公斤

5-10-3 法 国

1. 曾经使用过的矿用炸药

法国现在使用的矿用炸药（表115）与早期使用的（见313页）大体上没有什么差别。对煤矿炸药曾有一些改进，即用硝酸钾代替了其中5%的硝酸铵，这种炸药叫硝石炸药。

表 115

成分	煤矿炸药		岩石炸药	
	煤矿用安全纳夫塔利特	煤矿用安全代那买特	岩石用安全纳夫塔利特	岩石用安全代那买特
硝酸铵	95	87.5	91.5	70
硝化甘油	—	12	—	29
硝化纤维素	—	0.5	—	1
TNT	5	—	—	—
二硝基萘	—	—	8.5	—
装药极限	500	500	1000	1000

除了这类炸药以外，其它炸药与其它国家常用的炸药相类似，例如，含有氯化钠的许用炸药，最近也开始在法国应用。

法国对将氯化铵和硝酸钠作为矿用炸药的组份也有着日益增长的兴趣。

最后，现在法国对使用太安和黑索金这类成分也正在进行尝试。

2. 现用矿用炸药的分类

法国使用的最新的矿用炸药，根据其使用的安全性分为四类：

① 改进的煤矿炸药 见表116。它们可以和延期雷管一起使用，但须以第一炮与最后一炮间的延迟期小于5秒为前提。在特别危险的地方，应该用短延期雷管。最小始发装药量：煤矿中1500克，岩石中2000克。

表116　法国的改进矿用炸药

成　分	代　那　买　特			N　型	
	含氯化物的安全代那买特n°15	诺贝内克斯	含氯化物的安全炸药 n°16	64　号	65　号
硝化甘油	20	20	12.3	—	—
DNT	—	—	0.7	—	—
二硝基萘	—	—	—	1.5	—
太安	—	—	—	20	12
硝酸铵	20	29	33	20	35.5
氯化钠	58	44	49	58.5	47
木粉	2	—	—	—	3.5
尿素树脂泡沫	—	7	—	—	2
泥煤	—	—	5	—	—
性能					
密度	1.3	0.8	1.0	1.3	1.25
威力（铅堵试验值，苦味酸 = 100）	41	55	50	42	55
爆轰传播值（厘米）	10～50	6～12	5～10	4～8	3～7
爆速（米/秒）	2300	2000	2100	3000	3300
批准日期	1949	1952	1954	1949	1950

②　煤矿炸药　见表117。它们只能与瞬发雷管一起使用。最小始发装药量：煤矿中500克，岩石中1000克。

③　岩石炸药　见表118。

④只准在安全性不成问题的地方使用的炸药。

根据其组成，把它们分成：

代那买特——其中硝化甘油是主要成分；

表117　第二类法国煤矿炸药

成　分	代　那　买　特			N　型
	含氯化物的安全代那买特 n°1	含氯化物的安全代那买特 n°a	米鲁内特 (Minuret)	7　号
硝化甘油	20.5	20.5	20	—
DNT	—	—	—	7
硝酸铵	55.5	—	17	76
低密度硝酸铵	—	55.5	—	—
硝酸钠	—	—	34	—
氯化钠	21.5	21.5	—	15
氯化铵	—	—	22	—
木粉	2.5	2.5	—	2
尿素树脂泡沫	—	—	7	—
性能				
密度	1.25	0.90	0.85	1.0
威力（苦味酸 = 100）	77	77	74	87
爆轰传播值（厘米）	10～40	6～20	5～15	2～6
爆速（米/秒）	3300	2500	2300	3700
批准日期	1923	1954	1952	1933

这些炸药中应用最广的是含氯化物的安全代那买特n°1和N型7号。

N型炸药——其中硝酸铵是主要成分。

这些炸药中应用最广的是含氯化物的安全代那买特n°15。

表118　第三类法国岩石炸药

成　　分	代　那　买　特	N　　型
	纤维素或 cellamite 岩石用安全代那买特	岩石用安全纳夫塔利特 Nn°1b
硝化甘油	30	—
二硝基萘	—	8.5
硝酸铵	67.5	91.5
木粉	2.5	—
性能		
密度	1.2	1.0
威力(苦味酸=100)	111	103
爆轰传播值(厘米)	10～30	2～6

岩石用安全代那买特比较广泛地用于岩石爆破。

表119　法国限制使用的炸药

成　　分	代　那　买　特			N　　型				
	胶质代那买特A	胶质代那买特 B Am	莱托巴罗尼特(Nitro-baronite)	31 号	30 号	21 号	0 号	C 号
硝化甘油	92	60	22.75	—	—	—	—	—
硝化纤维素	8	3	3	—	—	—	—	—
DNT	—	—	3	—	—	—	—	—
TNT	—	—	—	9.8	10.6	19.7	21.3	—
二硝基萘	—	—	—	—	—	—	—	12.6
太安	—	—	—	2.5	—	4.9	—	—
硝酸铵	—	31	69	78.5	80.2	75.4	78.7	87.4
木粉	—	6	1.25	—	—	—	—	—
铝	—	—	3	—	—	—	—	—
糖	—	—	2	9.2	9.2	—	—	—
性能								
密度	1.60	1.55	1.35	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0
威力(苦味酸=100)	155	145	125	138	132	123	120	111
爆轰传播值(厘米)	1～15	5～15	5～15	8～12	6～10	8～12	6～10	3～6
爆速(米/秒)	2000❶ 7800	2000❶ 7500	4200	4200	4000	5100	4200	4200

❶ 取决于雷管的威力。

胶质代那买特 B Am被大量采用，N型31号、30号、21号和0号很少用于煤矿中。

5-10-4　德　国

德国矿用炸药通常分为岩石炸药和煤矿炸药，如果它们对甲烷是安全的话，则在其名字前冠以“wetter”一字。

以下炸药用于岩石爆破：

① 黑药类；

② 代那买特；

③ 硝酸铵类；

④ 高氯酸盐类；

⑤ 氯酸盐类。

在第一次世界大战后的头几年中，这些炸药允许用于煤矿开采，但要矿中没有甲烷或危险的煤尘。不久，它们的使用又专限于岩石开采或安全的露天矿中。黑药类炸药（表120）在德国甚至用于有危险煤尘的矿中，因而在1923年，在某煤矿发生了重大事故。从此以后，这些炸药的使用仅限于岩石作业。一些最危险的炸药，如5号阿蒙尼特（含铝）不许用于煤矿中的岩石作业，而只能用于采石场。最主要的几类德国岩石炸药概括于表120和121中。

表120 德国的黑药类炸药

炸药名称	组成（%）							
	硝酸钾	硝酸钠	木炭	褐炭	沥青	硫	纤维素	碳黑
1号爆破黑药	73～77	—	10～15	—	—	8～15	—	—
5号爆破黑药	70～73	—	5～7	—	—	17～19	5～7	—
1号硝酸钠爆破药	0～25	40～75	10～16	—	—	9～15	—	—
2号硝酸钠爆破药	0～5	65～75	—	10～16	—	9～15	—	—
3号硝酸钠爆破药	0～5	66～76	0～10	—	15～19	9～11	—	—
4号硝酸钠爆破药	0～40 和 0～3 $FeSO_4$	25～70	—	—	—	8～12	10～15	8
5号硝酸钠爆破药	0～40	30～75	5～7	—	—	17～19	5～7	—

表121 德国的代那买特和硝酸铵、高氯酸盐及氯酸盐炸药

名称 \ 成分含量	硝酸铵	硝酸钠	高氯酸钾	硝化甘油和硝化乙二醇	硝化纤维素	芳香族硝基化合物	木粉	其它
1号代那买特	—	25～29	—	61～63	1.5～4	—	6～9	0～2
2号代那买特	—	25～30	—	59～61	4.5～9	0～4	3～8	—
3号代那买特	—	44～54	—	34～39	1～6	6～10	1～6	—
5号代那买特	—	50～74	—	16～20	0.5～2	2～12	1～6	0～12（氯化钠）
1号阿蒙尼特（1号多纳莱特）	67～85	硝酸钾 0～10	—	3～4	—	10～18	1～6	—
2号阿蒙尼特	67～87	0～10	—	—	0～4	12～20	1～6	—
4号阿蒙尼特	70～77	—	5～10	—	—	10～16	1～4	—
5号阿蒙尼特（不准用于煤矿）	68～84	0～5	0～5	—	—	5～15	0～4	2～12（铝）
6号阿蒙尼特	82～88	—	—	3～4	—	3～8	1～6	—
		硝酸钾						
2号高氯酸盐炸药	0～10	0～10	52～75	—	0～4	20～30	1～8	—
3号高氯酸盐炸药	35～45	—	30～40	—	—	15～20	3～8	—
2号氯酸盐炸药	氯酸钾或氯酸钠 50～85	—	0～20	—	—	10～20	1～5	3～5（烃、油脂或油）
3号氯酸盐炸药（与迈德昂喀特类似）	88～91	—	—	—	—	—	0～3	8～12（最小发火点为30℃的液态烃）

在第二次世界大战中，1号胶质多纳莱特与1号代那买特和1号阿蒙尼特同样地被广泛应用。1号胶质多纳莱特的组成如下：

硝化乙二醇	22%
硝化纤维素	0.8%
TNT	5 %
DNT	6 %
硝酸铵	55%
硝酸钠	10%
木粉	1 %
黄铁矿灰	0.2%

此炸药的氧平衡是+3.7%，密度为1.53。其爆炸性能是：

爆热	1030千卡/公斤
爆速	6150米/秒
铅铸扩张值	380厘米^3
爆轰传播值	10厘米

对于甲烷和煤尘安全的煤矿炸药可分为三类：

① 硝酸铵炸药；

② 半胶质炸药；

③ 胶质炸药。

半胶质和胶质炸药指的是代那买特，由于它们含有较高的“冷却”盐（大多是氯化钾或氯化钠（有时是硝酸钙的水溶液）），所以能用于有甲烷和煤尘的煤矿开采中。

由于硝铵煤矿炸药在碱金属氯化物存在时爆轰感度降低，所以在这些炸药中至少须加入4%的硝化甘油。在第一次世界大战期间，硝化甘油供应缺乏，故有人建议用高氯酸钾（加入量5～10%）代替硝化甘油作为敏化剂。德国煤矿炸药的组成和性能列于表122中。

可以看出，含少量硝酸钙溶液的诺贝利特（Nobelite）类胶质炸药在甲烷存在下使用时是安全的。在诺贝利特类炸药中加入硝酸钙可降低爆炸火焰温度。第一次世界大战后，将少量的硝酸钙浓水溶液加入磨细的硝化甘油火药（战后剩余的）中用作岩石炸药。这样做是为了消除尘污，例如：由1号硝化甘油火药制成的炸药的组成如下：

94～96%磨细的硝化甘油火药

4～6%的50%的硝酸钙溶液

其后，有的专利[78]提出用硝酸钙溶液浸泡木粉，再将此混合物● 在90～130℃下干燥，并压成管状（与黑色爆破药相似）。根据文献[79]，干燥后（在120℃下干燥64小时）的混合物具有下列组成：

硝酸钙	57%
木粉	42%
黄铁矿灰	1 %

● 指浸有硝酸钙溶液的木粉。——译者注

表122 德国煤矿炸药

炸药名称 \ 组成	组成（%）									爆炸性能						
	硝酸铵	TNT	DNT	硝化甘油	硝化乙二醇	硝化纤维素	木粉	氯化钠或氯化钾	硝酸钙(50%)溶液	氧平衡（%）	爆热（千卡/公斤）	密度	爆速（米/秒）	铅铸扩张值（厘米³）	爆袭传播值（厘米）	装药极限（克）
硝酸铵类炸药：																
安全道拿尼特A (Detonit A) (1936)	72	2	—	6	—	—	2	18	—	+10.4	516	1.06	3000	220	8	600
安全道拿尼特 B	72	—	2	4	—	—	3	氯化钾 19	—							800
安全威斯特法利特 A (Westfalit A)	80.5	0.5	0.5	4	—	—	1.5	氯化钠 13	—							
半胶质炸药： 安全巴尔杜里特 A (Baldurit A)	50	—	2	—	12与硝化纤维素在一起		2 + 木粉 0.5	氯化钠 33.5	—							
胶质炸药：																
安全诺贝利特 A (Nobelit A)	32	—	2	—	25.4	0.6	1	36.5	2.5	+4.1	640	1.66	5750	205	6	700
安全诺贝利特 B	26.5	—	—	—	29.2	0.8	0.5	40	3	+6.2	570	1.69	5650	185		700
安全瓦桑吉特 A (Wasagit A)	30.5	—	—	—	27.8	0.7	0.3 + 琼脂 0.7	39.5 + 滑石 0.5	—							
安全瓦桑吉特 B	29.5	—	—	—	30	1	琼脂 0.5	39	—							
阿里特 (Arit)	29.0	2	—	29		1	—	39	—	3.9	657	1.44	5200	190	6	

当装药量为 29～30 克时，该混合物的铅铸扩张值是165～175厘米^3；46～47克黑色爆破药装药得出的铅铸扩张值为145～160厘米^3。

含硝酸钙的混合物的缺点在于它们的吸湿性大，尽管硝酸钙的吸湿性小于硝酸铵。因此，现代含硝酸钙的炸药也含硝酸铵。这类混合物中包括卡西尼特 1 (Calcinite 1)，它是对甲烷安全的炸药，其组成如下：

硝酸铵	35.5%
硝酸钙	38%
TNT	7.2%
DNT	4.8%
硝化甘油	6 %
木粉	8%
沥青灰或黑色染料或颜料	0.5%

更近代的德国岩石炸药见表 123[80]。

表 123

炸药名称 \ 组成	含胶棉的硝化甘油和硝化乙二醇	硝酸铵	硝酸钠	芳香族硝基化合物	木粉	染料
1 号代那买特(GFR)	65	—	27	—	8	—
1 号胶质硝酸铵炸药(盖那蒙 1)(Gelamon 1)(GDR)	32～35	40～45	12～15	4～6	3～6	0～2
2 号胶质硝酸铵炸药(盖那蒙 2)(GDR)	27～30	47～52	10～13	7～10	2～5	0～1
2 号硝酸铵盖利特(阿蒙盖利特 2)(Ammon Gellit 2)(GFR)	25～29	57～62	—	8～12	1～2	0～2
3 号硝酸铵盖利特(阿蒙盖利特 3)(GFR)	18～23	61～67	10～15	—	1～2	0～1
胶质多纳莱特(GDR)	20～22	55～57	10～15	9～12	0.5～2	0～0.5
1 号多纳莱特(GFR和GDR)	4～6	78～81	—	12～16	2～4	0.3～0.5
2 号多纳莱特(GFR和GDR)	4～6	80～82	—	3～5	8～10	0～0.5

德卡蒙 (Dekamon) 和阿蒙奈克斯 (Ammonex)（含 5～6%柴油的硝酸铵）也分别在东德和西德使用。

目前，德国的安全炸药根据其在甲烷和煤尘存在下的安全性可分为三类[80,81]。

第一类安全炸药(无被筒)：应达到老的安全要求，即 600 克装药在钢制臼炮的 55 毫米直径、600 毫米深的炮眼中进行无封堵爆炸时，连续 5 发不会引爆 9%甲烷-空气混合物。

第二类安全炸药：在斜射臼炮中试验时，必须满足新的条件：350 克炸药在斜射臼炮中距壁 65 厘米处，以 40°角发射，不会引爆 9%甲烷-空气混合物。将装药量每次增加 25 克，得出连续 5 发均无任何引爆的装药极限。

第三类安全炸药：将最多数量的药包成排地放在斜射臼炮的 2 米长的槽中，在起爆后对 9%甲烷-空气混合物必须是安全的。实验开始用 1800 克装药，以后每次增加 200 克，得出连续 5 发无任何引爆的装药极限。

从药剂的组成来看，德国安全炸药和以前一样可分为三类：

① 含有最小量为 4%硝化甘油和冷却盐的硝铵炸药。

② 含有约12%硝化乙二醇或硝化甘油和硝化乙二醇及硝化纤维素的半胶质炸药。

③ 含25～30%硝化乙二醇或硝化甘油和硝化乙二醇及硝化纤维素的胶质炸药。

它们与表122中列举的炸药基本上无差异。

有意义的发明是安全阿斯特拉利特和安全卡邦尼特B（西德），其组成见表124。

在东德，炸药试验应通过弹道臼炮检验。

表 124

成　　分	安全阿斯特拉利特（用作活性被筒）	安全卡邦尼特B
硝化甘油和硝化乙二醇	10	8.7（带硝化纤维素）
氯化铵	—	31.0
含特屈儿的硝酸钾	—	59.0
天然树脂(Guar-meal)	—	0.95
金属皂	—	0.05
氢氧化铝	—	0.3
氯化钠	65	—
碳酸氢钠	25	—
性能		
氧平衡(%)	0	无数据
密度	1.45	无数据
铅堵扩张值(厘米³)	22	无数据
爆速(米/秒)	1750	无数据
爆轰传播值(厘米)	15	无数据
爆热(千卡/公斤)	106	无数据

5-10-5 英　　国

1. 曾经使用过的矿用炸药

表125列出了英国在第一次世界大战后所用的在甲烷和煤尘存在下使用安全的炸药（许用炸药）。

根据文献〔82〕报导，波拉尔-瓦伊金炸药，当其密度1.01时，随实验条件不同而具有以下不同的爆速：

无封堵　装药直径22毫米	1930 米/秒
无封堵　装药直径44毫米	2505 米/秒
在钢管　(31.7/38毫米) 内	3580 米/秒

英国的矿用炸药系根据它们的组成，用通用的名称命名。根据炸药的化学组成，可分为以下各类：

代那买特，胶质代那买特或胶质炸药——硝化甘油含量高的炸药。在第二类中，用胶棉与硝化甘油混合生成一种凝胶。

葛里(Gelignite)炸药——含硝化甘油比代那买特少的塑性炸药，其中原来还含有硝酸钾作为氧化剂，后来硝酸钾逐渐被硝酸钠所取代。炸药中存在硝酸钠时用字母“N. S.”来表示，例如N. S.葛里炸药。

表125 英国的适用于有甲烷和煤尘存在时的矿山炸药

成分	2号阿蒙尼特	防冻彭林(Penrhyn)炸药	道格拉斯(Douglas)炸药	常软蒂斯炸药	3号霍金特(Hawkite№3)	波拉尔-戴诺贝尔	3号波拉尔-萨姆索尼特	3号波拉尔-萨哈尼特	波拉尔-瓦伊金
硝酸铵	77.5～80.5	58.5～61.5	70～73	58.5～61.5	58.5～61.5	51～54	—	37～40	71
硝酸钠	—	—	—	8～10	—	—	2.5～4.5	—	—
硝酸钡	—	—	—	—	1～3	—	—	—	—
TNT	—	—	14～16	—	14～16	—	—	—	—
DNT	—	—	—	—	—	0.5～1.5	—	1～3	—
二硝基萘	4.5～6.5	—	—	—	—	—	—	—	—
硝化甘油 硝化乙二醇	—	7.5～9.5	—	9～11	—	14～16	57～59	24.5～26.5	9.5
硝化纤维素	—	—	—	—	—	0.25～0.75	2.5～4.5	0.5～1	—
木粉	—	7.5～9.5	—	—	—	4～6	—	—	8
面粉	—	—	—	—	—	—	—	1～3	—
高岭土	—	—	—	—	—	—	—	4.5～6.5	0.5
硼砂	—	—	—	—	—	—	21～23	—	—
氯化钠	14～16	20.5～22.5	12.5～14.5	19～21	21.5～23.5	24～26	11.5～13.5	24～26	11
磷酸铵	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水分	0～2	0～2	0～2	0～2	0～2	0～2	0～2	1～3	—

所有含硝酸铵的炸药，在上述名称上都冠以“Ammon”的字头，例如：硝酸铵胶质代那买特（Ammon Gelatine Dynamite）、硝酸铵葛里炸药（Ammon Gelignite）等。

英国也曾使用常有惰性被筒的“被筒炸药”，在惰性被筒中通常含有碳酸氢钠。第二次世界大战后，引用了当量被筒炸药（“Eq. S”explosive）。这些已在上文提及(第 331 页)。

根据 1951 年“煤矿（炸药）条例”，所有英国使用的矿用炸药，根据其使用安全性可分为两类：

① 非许用炸药 一般用于那些不要求采取特别安全措施的地方（表 126）。

表126 典型的英国非许用炸药的组成和性能[4]

成分	炸药					
	硝铵炸药	阿蒙纳儿	硝酸铵胶质代那买特	硝酸铵胶质炸药	半胶质炸药	硝化甘油炸药
硝化甘油及硝化乙二醇	—	—	33.0	25.7	15.0	10.0
TNT	—	12	—	—	—	—
硝化纤维素	—	—	1.3	0.9	0.3	—
硝酸铵	92	83	59.2	57.8	78.7	80.0
含碳物质	8	—	6.5	5.8	6.8	10.0
铝	—	5	—	—	—	—
惰性成分	—	—	—	9.8	—	—
性能						
密度	1.15	1.1	1.5	1.5	1.2	1.0
威力(以爆胶威力的百分数计)	81	88	90	78	82	78
物理状态	粉状	粉状	橡胶状塑态	塑态	粘稠状	粉状
用途	露天工作大直径药包	采石干燥或潮湿条件下	硬岩石	硬岩石	普通岩石	采石干燥条件下

② 许用炸药 是通过特别试验的安全炸药，用于可能有甲烷-空气混合物或可燃煤尘存在的煤矿中。

1957 年，英国国家煤业局[83]集中销售了英国的许用炸药并介绍了炸药组成、药包大小等的标准规格。

2. 许用炸药的巷道试验

图 154 是与英国内政部试验巷道相同的英国帝国化学工业有限公司某工厂的试验巷道，图 155 是试验巷道的臼炮。

前述的自由悬挂试验和断裂巷道分别见图 135、图 136 和图 140。

巴克斯顿（Buxton）试验通常叫内政部试验，是 1932 年引用的，现在称为“英国官方巷道试验”。

当在沼气存在下试验时，进行两组爆破：

① 爆破 5 发，每发药量 8 啊，不封堵。

② 爆破 5 发，每发药量 28 啊，用 1 吋厚的粘土封堵。

在煤尘中的试验情况：

③ 爆破 5 发，每发药量 28 啊，用 1 吋厚的粘土封堵，在煤尘悬浮体中爆破。

在危险矿中，对于一切炸药的最大允许爆破装药量都是一样的，即任何一炮的药量都

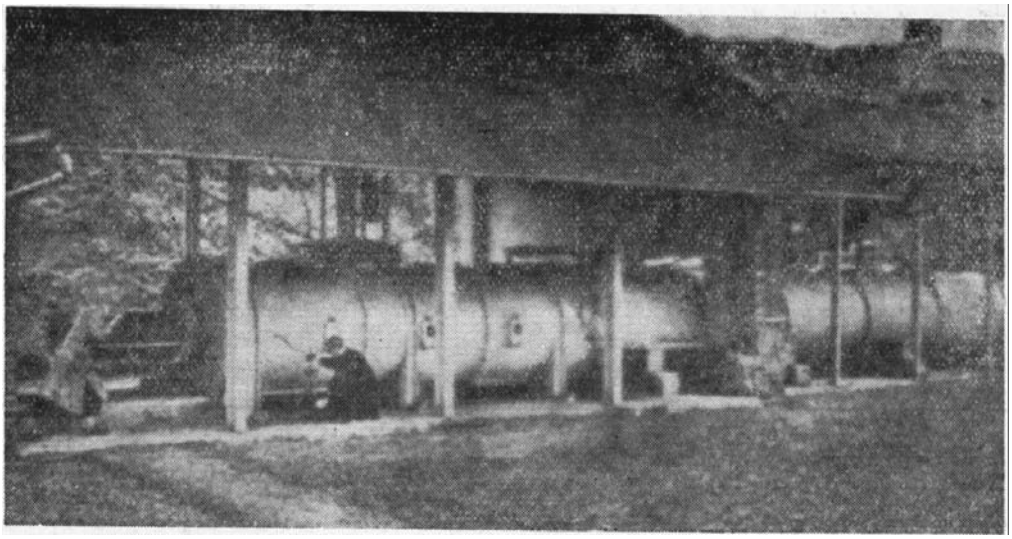


图154　英国帝国化学工业有限公司某工厂的试验巷道[4]
（英国内政部试验巷道的复制品）

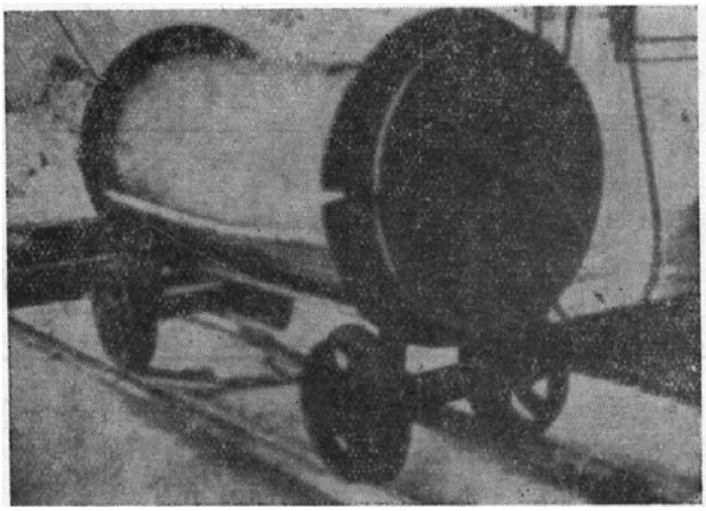


图155　英国帝国化学工业有限公司某工厂的试验巷道的臼炮[4]

是28啊，但某些低密度炸药则是例外，最大允许装药量为18啊。这些炸药必须满足爆轰传播感度的某些要求。

1953年对新品种炸药（当量被筒炸药和被筒炸药）（见第331页）采用了新的试验方法。在气体混合物中试验时，规定如下：

① 每发药量20啊，试验5发，无封堵，反起爆（对被筒炸药，装药包括被筒）。

② 试验5发，直接起爆，用1吋厚的粘土封堵。对当量被筒炸药每发药量36啊，对被筒炸药每发药量28啊（低密度炸药每发药量18啊）。

③ 被筒炸药试验5发，每发药量8啊，无封堵，直接起爆（药量中不包括被筒）。

在煤尘悬浮体中试验时规定如下：

④ 试验5发，每发药量20啊，反起爆，无封堵（对被筒炸药，装药包括被筒）。

任何一发试验均不得发生引爆。自1962年以来，采用了一项新的试验，它用臼炮向气体中发射，26发中产生引爆的不得多于13发。

3. 现用许用炸药的分类

英国使用的现代许用炸药分为五类。

① TNT-硝酸铵炸药 这类炸药不含硝化甘油，其典型代表是道格拉斯炸药。带被筒的道格拉斯炸药已被尤尼伦德（Unirend）所代替，原来被筒中的碳酸氢钠已被当量的氯化钠所代替，并将其混入炸药中。这种炸药的自由悬挂药包的安全性比含硝化甘油的同类炸药要低得多。

根据文献[4]的说明，这可能是由于用轮碾机碾磨制得的混合物的爆速较高之故。轮辗机混合对于爆速的影响曾经作过讨论。

这类炸药用于一般煤矿作业，它的抗水性属于中等到低等。

② 硝化甘油胶质炸药 这类炸药的硝化甘油含量（25%和25%以上）和密度（约1.5）均高，其典型例子是波拉尔-阿亚克斯。带被筒的波拉尔-阿亚克斯已被尤尼杰克斯（Unigex）和尤尼杰尔（Unigel）所代替。这类炸药单位体积的威力最高。用于坚硬岩石爆破，以及硬煤或无烟煤爆破。它们的抗水性高。

③ 硝化甘油半胶质炸药 这类炸药的硝化甘油含量约15%，密度约1.1。用于对付相当硬的煤。它们的抗水性中等。这类炸药的典型例子是2号戴诺贝尔。戴诺贝尔的当量被筒炸药是尤尼贝尔（Unibel）。

④ 硝化甘油炸药 含硝化甘油10%左右，但未胶化，密度约为1.0。它们的典型例子是波拉尔-瓦伊金，其当量被筒炸药是尤尼弗拉克斯（Unifrax）。

这类炸药用于软煤开采，具有中等到低等程度的抗水性。

⑤ 硝化甘油低密度炸药 这是第④类炸药的改进品。由于掺入了一些植物纤维或泥煤而获得低密度（约0.7）。也可以采用低密度的硝酸铵和氯化钠。Al罗昂柯尔(Rounkol)是这类炸药的一个例子。加被筒的罗昂柯尔已被尤尼柯尔所代替。它们用于生产最大块的软煤，其抗水性与第④类炸药相同。

英国的被筒许用炸药和相应的当量被筒炸药的组成和性能见表127～129。

表127 被筒许用炸药和相应的当量被筒炸药的组成和性能[4]

成分与性能	带被筒的波拉尔-阿亚克斯	尤尼杰尔	尤尼杰克斯（最初的）	尤尼杰克斯（改进的）
低冻硝化甘油	27.5～25.5	28.3～26.3	17.7～15.7	18.0～16.0
硝化纤维素	1.1～0.1	1.4～0.4	1.1～0.1	—
硝基甲苯	2.8～0.8	2.2～0.2	—	—
TNT	—	—	—	—
硝酸铵	42.0～39.0	32.5～29.5	—	75.4～42.4
硝酸钠	—	—	46.5～49.5	—
氯化钠	25.5～23.5	30.3～28.3	—	27.7～25.7
氯化铵	—	—	30.0～28.0	—
瓷土	3.5～1.5	5.3～3.3	5.0～3.0	4.7～2.7
木粉	—	—	3.0～1.0	3.7～1.7
面粉	—	—	1.5～0.5	1.5～0.5
燕麦壳粉	4.5～2.5	2.4～0.4	—	—
磷酸二铵	—	1.1～0.1	—	—
酸性品红	0.05～0.001	0.1～0.001	—	0.5～0.005
A. S. №.2	0.01～0.001	0.01～0.001	—	0.01～0.001

（续）

成分与性能	带被筒的波拉尔-阿亚克斯	尤尼杰尔	尤尼杰克斯（最初的）	尤尼杰克斯（改进的）
乙醇	0.5～0.0	—	—	—
硫酸钙	—	—	—	4.7～2.7
羧甲基纤维素钠	—	—	1.5～0.5	1.1～0.1
硬脂酸钙	—	—	1.1～0.1	1.1～0.1
重晶石	—	5.3～3.3	—	—
挥发物	2.0～0.0	2.0～0.0	2.0～0.0	2.0～0.0
巷道试验	装药极限	装药极限	装药极限	装药极限
悬挂于9%甲烷-空气中(啊)	10～12		10～12	12
从47吋口径臼炮射入含9%甲烷-空气的巷道中(啊)	28	24	28	20～28
无被筒药包的密度	1.12	1.7	1.3	1.15
威力(以爆胶威力的%计)				
无被筒	62	44	42	约40
有被筒	43	—	—	—

表128　被筒许用炸药和相应的当量被筒炸药的组成和性能[4]

成分与性能	带被筒的2号波拉尔-戴诺贝尔	尤尼贝尔	带被筒的道格拉斯炸药	尤尼伦德
低冻硝化甘油	16.0～14.0	12.4～10.4	—	—
硝化纤维素	1.1～0.1	1.1～0.1	—	—
硝基甲苯	2.2～0.2	1.3～0.3	—	—
TNT	—	—	16.0～14.0	12.7～10.7
硝酸铵	64.0～61.0	50.0～47.0	70.5～67.5	52.1～49.1
氯化钠	16.2～14.2	36.9～33.9	17.0～15.0	39.2～36.2
瓷土	1.25～0.25	—	—	—
木粉	6.0～4.0	4.8～2.8	—	—
酸性品红	0.05～0.01	0.05～0.01	0.05～0.01	0.1～0.001
A. S. №.2	0.01～0.001	0.01～0.001	0.01～0.001	0.01～0.001
挥发物	2.0～0.0	2.0～0.0	2.0～0.0	0.5～0.0
巷道试验	装药极限	装药极限		
悬挂于9%甲烷-空气中(啊)	8～12	24～30	—	—
从口径47吋的臼炮射入含9%甲烷-空气的巷道中(啊)	30	30	—	—
无被筒药包的密度	1.15	1.15	1.15	1.2
威力(以爆胶威力的%计)				
无被筒	66	42	56	42
有被筒	43	—	43	—

表129 被筒许用炸药和相应的当量被筒炸药的组成和性能[4]

成分与性能	带被筒的AI罗昂柯尔	尤尼柯尔	带被筒的波拉尔-瓦伊金	尤尼弗拉克斯
低冻硝化甘油	11.0～9.0	11.0～9.0	11.5～9.5	13.2～11.2
硝酸铵	57.0～54.0	37.1～35.1	72.2～69.2	51.4～48.4
硝酸钠	11.0～9.0	14.5～12.5	—	—
氯化钠	13.0～11.0	31.9～29.9	11.0～9.0	32.0～29.0
木粉	—	—	9.8～7.8	—
植物纤维	12.5～10.5	11.0～9.0	—	8.2～6.2
磷酸二铵	0.5～0.0	0.5～0.0	—	1.1～0.1
树脂	0.5～0.0	0.5～0.0	—	1.1～0.1
酸性品红	0.1～0.05	0.1～0.05	0.05～0.01	0.05～0.005
A. S. №.7	—	—	—	0.01～0.001
巷道试验	装药极限	装药极限	装药极限	装药极限
悬挂于9%甲烷-空气中(啊)	8	8	8	8
从口径47时的臼炮射入含9%甲烷-空气的巷道中(啊)	28	28	24	24
无被筒药包的密度	0.7	0 8	0.98	0.8
威力(以爆胶威力的%计)				
无被筒	61	39	66	46
有被筒	38	—	47	—

最近，英国帝国化学工业有限公司发展了一类炸药，非正式地命名为“超安全”炸药。这类炸药组成的一般原则是：所含冷却盐（碾成较细的颗粒）的比例比其它惯用的许用炸药要高。业已证明它们比任何其它许用炸药更安全。

然而，对这类炸药来说，安全性的提高却使威力大大地减小，同时在硬物中使用的效果甚差。但是，用延期雷管起爆可得到满意的结果。这类炸药的生产和使用仍然处于试验阶段[84]。英国新的炸药分类法把炸药分为：P-1 普通许用炸药；P-2 被筒许用炸药；P-3 当量被筒炸药以及 P-4 新类型炸药。

5-10-6 匈牙利

匈牙利生产和使用的煤矿炸药的组成见表 130 和 131。新型的含硝化甘油和硝化乙二醇混合物的代那买特（“尼丁”（“Nidin”））看来是特别通用的。

硝铵炸药，无论是岩石炸药还是许用炸药，与中欧一般使用的没有什么差别。

表130 匈牙利的代那买特型炸药

成分与性能	硝酸铵代那买特	尼丁33	尼丁40	尼丁50	尼丁60	尼丁80
硝化甘油	30±1	—	—	—	—	—
硝化甘油和硝化乙二醇	—	33±0.5	40±0.5	50±0.5	60±0.5	80±0.5
胶棉	1.25±0.1	1.5±0.2	2±0.2	3.1±0.2	4±0.2	7±0.3
硝基甲烷	3.75±0.1	0±0.3	—	—	—	—
TNT	5±0.5	—	—	—	—	—
木粉	1±0.1	2±0.3	4.5±0.3	3.7±0.2	5.5±0.2	2±0.2
硝酸铵	58.8±1.5	57.6±1	51.8±1	42.5±1	31.8±1	—
硝酸钠	—	—	—	—	—	10.3±0.5
氧化镁	0.6±0.02	0.3±0.01	0.3±0.01	—	—	—
氢氧化铝	0.6±0.02	0.1±0.01	—	—	0.2±0.02	0.2±0.02
氧化铁	—	0.3±0.01	0.3±0.01	0.3±0.01	0.3±0.02	0.3±0.01
碳酸氢钠	—	—	0.1±0.01	0.4±0.01	0.2±0.02	0.2±0.01
甘油	—	1.2±0.2	—	—	—	—
邻苯二甲酸二丁酯	—	—	1±0.2	—	—	—
密度	1.4±0.2	1.42±0.2	1.5±0.2	1.48±0.2	1.54±0.2	1.56±0.2
氧平衡(%)	+0.38	+1.68	+2.6	+4.8	+1.61	+0.3
铅堵扩张值(厘米³)	415±20	390±20	370±20	420±20	420±20	480±20
爆轰传播值(厘米)	7±2	7±2	7±2	7±2	7±2	10±2
爆速(米/秒)	5600±200	5500±200	5800±200	5900±200	6100±200	6600±200
爆热(千卡/公斤)	1160	1140	1180	1240	1345	1270

表131 匈牙利的硝铵炸药

成分与性能	帕克斯特3 (Paxit 3)	莱托塞图斯齐特 (Nitrocertuszit)
硝酸铵	82±1.5	72±1.5
二硝基甲苯和三硝基甲苯 (1:9)	5.4±0.5	4.9±0.5
硝化甘油	5±0.5	4±0.5
胶棉	0.1±0.002	1.0±0.002
木粉	3±0.2	0.5±0.1
木炭	1.7±0.2	—
面粉	2.5±0.2	1.5±0.2
氯化钠	—	17±1
氢氧化铝	0.1±0.02	0.1±0.02
润滑油	0.3±0.02	0.7±0.01
氧化铁	0.1±0.002	1.0±0.002
密度	1.04	1.08
氧平衡(%)	+4.55	+7.02
铅堵扩张值(厘米³)	385±20	235±20
爆轰传播值(厘米)	7	3
爆速(米/秒)	3950±200	3600±200
爆热(千卡/公斤)	955	603

5-10-7 日　本

1. 日本矿用炸药的分类

同欧洲国家一样，日本炸药的发展也有过一段曲折的历史。直到十九世纪末，日本在采矿中使用代那买特和葛里（gelignite）炸药，1899 年，在某地发生了一次严重的爆炸事故，死亡 201 人。接着在 1903、1906、1907 年又发生了三次大事故，其中最后一次造成了 365 人死亡。这次事故的原因是由于甲烷-空气混合物爆炸又引起煤尘爆炸所致。

这就导致日本也按照欧洲的炸药组成来制造硝铵安全炸药，后来并加以改进使之适应于日本潮湿的气候[85]。从 1913 年开始，日本生产以下的新炸药：

（1）Ume（梅花）代那买特　是从英国的萨哈尼特衍生而来的；

（2）Matsu（松树）代那买特　是一种爆胶；

（3）Ran（兰花）代那买特　是从卡邦尼特衍生而来的；

（4）Kaede（枫叶）代那买特　是比利时的格里索蒂特（Grisoutite）的改进品种。

最后两种炸药不久就不用了，因为它们的爆炸产物不理想。上述炸药的组成见表 132[85]。

表132　日本的矿山炸药

成　分	炸药				
	1 号安全炸药	2 号安全炸药	梅花代那买特	兰花代那买特	枫叶代那买特
硝化甘油	—	—	58	30	44
硝化纤维素	—	—	4	—	—
DNT	70	12	—	—	—
硝酸铵	70	88	—	—	—
硝酸钾	—	—	17	30	—
硝酸钠	28	—	—	—	—
硝酸钡	—	—	—	—	—
木粉	—	—	7	33	12
硅藻土	—	—	—	2	2
草酸铵	—	—	14	—	—
硫酸钠	—	—	—	—	42

最近，日本还引进了由燃料油和硝酸铵组成的炸药（美国发明的，见第 370 页），主要将其用于露天矿爆破岩石。

日本在 1915 年颁布了“防止煤矿爆炸条例”。1917 年在某地建立了官方试验巷道。

第一次世界大战后，发现日本直到该时应用的矿用炸药均未通过试验巷道中较严格的试验（例如 400 克装药的试验）。在 1922～1924 年，日本出现了新的更安全的炸药，这些炸药分为三类：

（1）Ume（梅花）代那买特　加入相当量的硼砂，这样就使它与英国的萨姆索尼特相类似；

（2）硝酸铵代那买特　是半胶质炸药，与英国的戴诺贝尔相类似；

（3）硝酸铵炸药　是阿蒙尼特中的一种（表133）。

表133　较新的日本矿用炸药

成分与性能	炸药				
	梅花代那买特 A	硝酸铵代那买特 A	硝酸铵代那买特 B	硝酸铵炸药 A	硝酸铵炸药 B
硝化甘油	49～51	19～21	7～11	4.0～4.5	—
硝化纤维素	1.5～2.0	0.5～0.7	0.1～0.3	—	—
DNT	—	—	—	6～8	7～9
硝酸铵	—	44～48	62～65	70～72	74～76
硝酸钾	8～12	—	—	—	—
木粉	1～3	3～6	4～7	2.5～3.5	1.6～2.5
淀粉	—	1.0～2.5	1.5～2.5	—	—
氯化钠	—	26～28	19～22	19～21	14～16
硼砂	34～36	—	—	—	—
装药极限(克)	600	800	700	600	500
弹道摆摆动值(毫米)	54	56	59	56	60

2. 日本的巷道试验

日本一个新的现代试验巷道（模仿英国某试验巷道）建立于1927年，炸药以400克装药通过此巷道试验者被定为许用炸药。

在第二次世界大战期间，日本一些炸药的组成因原料（如硼砂）缺乏而有所变更，于是，梅花代那买特被Shiraume代那买特所代替，后者采用了硝酸铵和氯化钠。

第二次世界大战后，在日本一些工厂中建立了新的试验巷道，促进了炸药生产的改进。此外，日本还引入了以下炸药新品种。日本油脂有限公司介绍了新的特种许用炸药，其中含有干的粉碎的海草作为冷却剂。海草中含有卤素（Cl、Br、I）和碱金属（Na、K）离子（约10%重量），使用时制成细粉状。

另一种改进是制备低密度炸药，这种炸药含有具松质、多孔晶状的硝酸铵（第Ⅰ卷336页）。有的低密度炸药可列为当量被筒炸药。S-硝酸铵代那买特除含有普通的冷却盐外，还含有滑石粉，并具有高度的安全性。

日本现在采用下述在甲烷和煤尘存在下的安全性试验[86]：

（1）瓦斯试验　将400克炸药装入臼炮，用一个6号电雷管在接近臼炮口处起爆。此试验进行10次，试验时不封堵炮泥，不应有任何引爆。

为研究新炸药，使用了各种400克以上的装药。某些许用炸药甚至到800克装药也未引起任何爆炸。这些炸药分为：

“500克时不引爆”

“600克时不引爆”等

（2）煤尘试验　将1500克煤尘均匀地散布于固定在巷道爆炸室壁上的四个架子上，并用风扇吹风加以搅动，风扇停止后一分钟，将装药起爆。爆炸室内的相对湿度保持在80%以下，试验在与甲烷试验相同的条件下反复进行5次，不应发生引爆。

（3）弹道摆试验　100克装药应对5吨重的摆摆动40毫米以上。

用于新炸药的更严格的试验（尚未正式批准）显示了高的安全限度。

以上列举的试验与欧洲所用的相似，它们包括：

① 引爆自由悬挂于甲烷-空气混合物中的装药；

② 引爆以各种不同方式安装的装药：例如安装于平钢板、角铁、钢轨、斜射臼炮或带有反射板的斜射臼炮内的装药；

③ 引爆悬挂于牛皮纸管（有缝或无缝）内的装药；

④ 将装药从臼炮射入试验巷道，用反起爆法，并带有膨胀室。

表134 日本许用的胶质和半胶质代那买特

成分	炸药			
	白梅代那买特	硝酸铵代那买特	新型特制硝酸铵代那买特	低密度硝酸铵代那买特
硝化甘油（和硝化乙二醇）	33.0	8.0	8.0	8.0
硝化纤维素	1.3	0.2	0.3	0.2
硝酸铵	32.8	63.0	69.7	66.6
木粉或淀粉	2.4	8.0	4.0	8.2
油	0.5	—	—	—
海草	—	—	10.0	—
氯化钠	30.0	20.8	8.0	17.0
性能				
密度	1.57	0.95	0.90	0.70
装药极限(克)	—	—	700	700
弹道摆摆动值(毫米)	66	58	—	—
爆速(米/秒)	6030	3000	—	2200
铅铸扩张值(厘米^3)	260	250	—	240
相对威力(以爆胶威力的%计)	63.1	56.0	—	57.0
殉爆试验：药包直径(32毫米)	7	6	—	3

表135 日本许用的硝铵炸药

成分	炸药			
	粉状硝酸铵炸药	特制硝酸铵炸药	低密度硝酸铵炸药	新型D硝酸铵炸药
硝酸铵	64.5	72.8	—	76.2
低密度硝酸铵	—	—	73.9	—
硝化甘油	5.96	4.7	5.0	—
硝化纤维素	0.04	0.1	0.1	—
DNT	—	1.92	2.0	—
TNT	2.0	—	—	3.0
硝基萘	—	1.28	—	—
二硝基萘	—	—	—	6.0
木粉	—	—	7.0	—
淀粉	5.5	6.2	2.0	2.8
海草	4.0	—	—	—
氯化钠	18.0	5.0	10.0	5.0
氯化钾	—	8.0	—	7.0
性能				
密度	0.96	0.95	0.70	1.00
弹道摆摆动值(毫米)	69	—	—	65
爆速(米/秒)	2010	—	—	4000
相对威力(以爆胶威力的%计)	63.8	—	—	67.4
殉爆试验：药包直径(32毫米)	5	—	—	4

表 134 和 135 归纳了最典型的日本炸药的组成和性能[85,86]。

至于爆破岩石和采石，日本使用爆破黑药或阿蒙纳儿型炸药。日本炸药一个典型的特征是批准使用了几种高氯酸铵炸药，定名为卡利特（Carlit)。例如绿色卡利特许用于煤矿，而黑色和紫色卡利特是岩石炸药，前者不适于地下使用，而后者适于地下使用。特制棕色卡利特也是一种岩石炸药，其特点是产生的烟无毒，被推荐使用于通风不良的地下作业。

一些卡利特炸药的组成见表 136。

表136　日本的高氯酸盐炸药

成分	卡利特炸药				
	黑色	紫色	特制棕色	绿色 IIIGO	绿色 VGO
高氯酸铵	72～77	81～86	46～51	5～9	4～9
硝酸铵	—	—	—	58～63	59～64
硝酸钠	—	—	33～31	3～7	2～7
二硝基萘	—	—	8～13	1～5	1～5
TNT	—	—	—	6～11	6～10
油	1～5	1～3	1～3	—	—
木粉	4～9	3～7	2～6	1～5	1～6
硅铁	14～18	8～12	—	—	—
氯化钠	—	—	—	11～16	10～15
性能					
密度	1.05	1.11	1.15	1.05	1.06
弹道摆摆动值(毫米)	82	80	70	68	67
爆速(米/秒)	4400	[illegible]0	4000	3000～4300❶	3000～4300❶
铅铸扩张值(厘米³)	485	465	320	285	285
相对威力(以爆胶威力的%计)	90	90	60	50	50
殉爆试验：药包直径(32毫米)	5	6	4.5	4.5	4.5

❶ 根据不同的来源有不同的爆速。——原注

日本也使用带安全被筒的炸药，此类安全被筒必须符合日本工业标准M7609 (1952)。使用的有两种被筒：①药柱卷入被筒包皮中；②被筒做成管状，把药柱插入。

试验安全被筒时，往安全被筒中装入 450 克标准炸药，在试验巷道中进行可燃瓦斯和煤尘试验，该标准炸药的组成如下：

硝酸铵	83.7%
硝化甘油	8%
胶棉	0.3%
木粉	8.0%

试验被筒炸药的威力时，被筒中装入的标准炸药的组成是：

硝酸铵	64.8%
硝化甘油	8.0%
胶棉	0.2%

木粉	7.0%
氯化钠	20.0%

弹道摆的摆动值应为55毫米或55毫米以上，殉爆距离应为直径的3.5倍或更大。

5-10-8 波　　兰

1. 曾经使用过的矿用炸药

第一次世界大战以后，德国炸药在一定程度上也在波兰使用。爆破药、黑色爆破药、代那买特、阿蒙尼特和氯酸盐炸药用作岩石炸药。与迈德昂喀特（224页）组成相当的3号氯酸盐炸药在岩石炸药中占有显著地位。在甲烷和煤尘中使用安全的炸药，如硝酸铵炸药、莱戈诺齐特（Lignozyt）、布拉迪特、半胶质布拉迪特和胶质布拉迪特也都被波兰采用。

波兰的煤矿安全炸药中包括布拉迪特F，它的组成[87]如下：

硝酸铵	77.5%
高氯酸钾	4%
TNT	4%
硝化甘油	4%
氯化钠	9%
木粉	1.5%

布拉迪特F的特点是加入了高氯酸钾，由于该炸药分解时生成氯化钾，因而提高了炸药的安全性，这在试验巷道中证明是有效的。但是，在使用多年后，这类炸药就不用了，因为它们的威力比较高（铅铸扩张值约为280厘米^3），在更严格的条例颁布后，人们认为这样的威力值对煤矿作业来说是太高了。

2. 现用矿用炸药的分类

波兰现在使用的有四种矿用炸药：

（1）岩石炸药　根据其化学组成又分为三小类：

① 硝铵炸药（阿蒙尼特）；

② 硝化甘油炸药（代那买特）；

③ 黑火药。

这类炸药只能用于无煤尘和无瓦斯危险的岩石工作中，但也可例外地在一些可能有瓦斯的矿中使用，但必须是甲烷含量小于0.1%，并且工作面须离轻煤尘区50米远，离重煤尘区150米远。

（2）煤矿炸药　只能在无瓦斯的煤层中使用，它们的使用仅限于经严格测定有危险煤尘存在的地区。这类炸药也可用来代替（1）类炸药。

（3）许用炸药　根据其化学组成又可分为两小类：

① 硝铵炸药；

② 硝化甘油炸药（许用代那买特）。

两种都可用于空气中甲烷含量小于1%的煤矿中。在更危险的区域只许用硝铵炸药。这两种炸药也可用于（1）、（2）类炸药许用的任何地方。

（4）特许炸药　可用于空气中甲烷含量小于1.5%的煤矿中，以及有特别敏感的煤尘存在的矿中。

波兰所用的这些炸药应不易爆燃（这在323页讨论过）。

那些许用于有瓦斯和煤尘矿中的炸药应符合338页所提出的要求。

由于这些炸药只能安全地用于无瓦斯或瓦斯少的矿中，所以波兰最近配制了一些炸药，它们可以用于瓦斯多而一般许用炸药通常不能使用的矿中。已有两种这类炸药在应用中：特许梅丹尼特A和特许梅丹尼特B。它们是含有大量冷却盐（如高达50%的氯化钠）的硝铵炸药。特许梅丹尼特在有沼气和煤尘的矿中使用时很安全。它们经得起前述试验，即使用1.5～2公斤装药悬挂于含沼气的爆炸性混合物中也不致使沼气引爆。特许梅丹尼特相当于英国的当量被筒炸药。

在波兰，与世界各国一样，把含92～94%硝化甘油和8～6%代那买特胶棉的爆胶用于硬岩石作业中。

波兰各类矿用炸药的组成和性能见表137～142。

表137　A.波兰的岩石炸药（阿蒙尼特）

成分与性能	炸药				
	岩石用阿蒙尼特0	岩石用阿蒙尼特2	岩石用阿蒙尼特5	岩石用阿蒙尼特6	岩石用阿蒙尼特8
硝酸铵	90	84.5	83.5	80.9	81
硝化甘油	—	—	—	4	4
DNT	—	2	2	—	2
TNT	10	11.8	7.5	8	5.5
木粉	—	1.5	—	2	—
氧化铁	—	0.2	—	0.1	—
铝	—	—	7	5	7.5
铅铸扩张值（厘米³）	—	330	—	400	400
爆速（米/秒）	—	3300～3700	—	—	—
爆轰传播值（厘米）	—	4	—	8	8

表138　A.波兰的岩石炸药（代那买特）

成分与性能	炸药						
	岩石用代那买特1	岩石用代那买特1G	岩石用代那买特2GI	岩石用代那买特3GH防水	岩石用代那买特5A	岩石用代那买特5G1	岩石用代那买特5G2
硝化甘油	63	45.75	17.1	55	22	17.2	11
硝化乙二醇	—	15.25	4.9	15.4	—	4.8	11
硝化纤维素	2	3	1	4.5	0.8	0.8	1.3
DNT	—	—	2	—	4	4	4
TNT	—	—	5	—	7	7	7
硝酸铵	—	—	68.5	—	50	50	49
硝酸钠	27	28	—	—	14.8	14.8	15.6
硝酸钾	—	—	—	19.3	—	—	—
木粉	8	8	1	5.7	1	1	1
氧化铁	—	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
甘油	—	—	0.4	—	—	—	—
乙二醇	—	—	—	—	0.3	0.3	—
密度	—	1.45	1.45	1.37	1.45	1.45	1.45
铅铸扩张值（厘米³）	—	390	330	440	320～350	320～350	320～350
爆速（米/秒）	—	5000	6100	6100	2400	2500	2500
爆轰传播值（厘米）	—	12	7	8	8	10	10

表139 B.波兰煤矿炸药(卡邦尼特)

成分与性能	炸药				
	煤矿用卡邦尼特D2	煤矿用卡邦尼特D29	煤矿用卡邦尼特D3	煤矿用卡邦尼特D4	煤矿用卡邦尼特D49
硝酸铵	72	72	68.5	75	75
硝化甘油	4	2	4	4	3
硝化乙二醇	—	2	—	—	1
DNT	2	2	2.5	1.5	1.5
TNT	4	4	6.5	5.5	5.5
木粉	3	3	3.5	3.5	3.5
氯化钠	15	15	15	10.5	10.5
密度	1.03	—	—	—	—
铅铸扩张值(厘米³)	255	—	270～285	270	—
爆速(米/秒)	2600	—	1900～2200	—	—
爆轰传播值(厘米)	5	—	4～5	4～5	—

表140 C.波兰的许用炸药(硝铵型梅丹尼特)

成分与性能	炸药：许用梅丹尼特						
	D2	D29	D2G1	D3	D39	W1	W1G
硝酸铵	63	63	63	67.5	67.5	55	55
硝化甘油	4	2	3.64	4	3.12	5	4.55
硝化乙二醇	—	2	0.36	—	0.88	—	0.45
DNT	1	1	1	1	1	1	1
TNT	3.5	3.5	3.5	4	4	3.5	3.5
木粉	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
氯化钠	28	25	25	20	20	27	27
氯化铵	—	—	—	—	—	5	5
密度	1.0	—	—	—	—	1.0	—
铅铸扩张值(厘米³)	190～230(平均210)	—	—	—	—	180～230(平均205)	—
爆速(米/秒)	1700	—	—	—	—	1800	—
爆轰传播值(厘米)	3～5	—	—	—	—	3～5	—
装药极限(克)	500	—	—	—	—	500	

表141 C.波兰的许用炸药(代那买特型的巴尔班里特)

成分与性能	炸药：许用巴尔班里特		
	A1	AG1	AG2
硝化甘油	23	17.2	14
硝化乙二醇	—	4.8	8
硝化纤维素	0.5	0.5	0.8
DNT	3	2.5	—
TNT	—	—	2
硝酸铵	32.5	30.5	21
硝酸钠	4	4	6
氯化钠	35.5	38	45
滑石	1	1.5	1
甘油	—	1	1
乙二醇	0.5	—	—
硝酸铵的饱和水溶液	—	—	1.2
			这些组分用来"软化"混合物，并有利于混合和装药
密度	1.45	1.45	1.45
铅铸扩张值(厘米³)	190	190	160
爆速(米/秒)	2300	2200	2200
爆轰传播值(厘米)	4～10	4～10	3～8

表142 D.波兰特许炸药(特许梅丹尼特)

成分与性能	炸药	
	特许梅丹尼特B	特许梅丹尼特C
硝酸铵	42.5	47.5
硝化甘油	6	6
TNT	3.5	3.5
木粉	3	3
氯化钠	45	40
密度	1.0	
铅铸扩张值(厘米³)	130～170(平均 140)	
爆速(米/秒)	1600	
爆轰传播值(厘米)	4～6	
装药极限(克)	1000	

5-10-9 美 国

1. 曾经使用过的矿用炸药

美国所用的岩石炸药在组成上与欧洲所用的相类似。除了应用黑药（含智利硝石)外，下表所列组成的代那买特也广泛地应用。最老的是“纯代那买特”，以其所含硝化甘油的百分数来标志，此硝化甘油未经胶化，而只用木粉吸收。

现在一般采用含硝化乙二醇的混合物代替纯硝化甘油（表144)。

表143 美国的纯代那买特

(%表示炸药的相对威力)

成分	20%	30%	40%	50%	60%
硝化甘油	20.2	29.0	39.0	49.0	56.8
硝酸钠	59.3	53.3	45.5	34.4	22.6
硫	2.9	2.0	—	—	—
含碳可燃物(例如木粉、淀粉)	15.4	13.7	13.8	14.6	18.2
抗酸剂(碳酸钙、氧化锌等)	1.3	1.0	0.8	1.1	1.2
水分	0.9	1.0	0.9	0.9	1.2

表144 美国的胶质代那买特

(%表示炸药的相对威力)

成分	20%	30%	40%	50%	60%	80%	100%❶
硝化甘油(加硝化乙二醇)	20.2	25.4	32.0	40.1	49.6	65.4	91.0
硝化纤维素	0.4	0.5	0.7	0.8	1.2	2.6	7.9
硝酸钠	60.3	56.4	51.8	45.6	38.9	19.5	—
硫	8.2	6.1	2.2	1.3	—	—	—
含碳可燃物	8.5	9.4	11.2	10.0	8.3	10.1	—
抗酸剂	1.5	1.2	1.2	1.2	1.1	1.7	0.8
水分	0.9	1.0	0.9	1.0	0.9	0.7	0.1

❶ 100%的胶质代那买特通常叫“爆胶”。

胶质代那买特的组成与上述类似，它们含有硝化甘油（和硝化乙二醇），并用硝化纤维素胶化。

由于硝化甘油价贵，使用纯代那买特或胶质代那买特时，按其威力来说是比较昂贵的。将硝化甘油部分地以硝酸铵代替，可制得“硝酸铵代那买特”和“硝酸铵胶质代那买特”（表145和146，以百分数表示炸药的相对威力）。

表145　美国的硝酸铵代那买特

成　　分	20%	30%	40%	50%	60%
硝化甘油	12.0	12.6	16.5	16.7	22.5
硝酸铵	11.8	25.1	31.4	43.1	50.3
硝酸钠	57.3	46.2	37.5	25.1	15.2
硫	6.7	5.4	3.6	3.4	1.6
含碳可燃物	10.2	8.8	9.2	10.0	8.6
抗酸剂	1.2	1.1	1.1	0.8	1.1
水分	0.8	0.8	0.7	0.9	0.7

表146　美国的硝酸铵胶质代那买特

成　　分	30%	40%	50%	60%	80%
硝化甘油	22.9	26.2	29.9	35.5	38.3
硝化纤维素	0.3	0.4	0.4	0.7	0.9
硝酸铵	4.2	8.0	13.0	20.1	34.7
硝酸钠	54.9	49.6	43.0	33.5	19.1
硫	7.2	5.6	3.4	—	—
含碳可燃物	8.3	8.0	8.0	7.9	4.3
抗酸剂	0.7	0.8	0.7	0.8	0.9
水分	1.5	1.4	1.6	1.7	1.8

这些炸药的特点是大多数含硫，这点与欧洲的炸药不一样。

至于在欧洲，硝铵炸药是硝酸铵与各种成分的混合物：

① 与爆炸物，如硝化甘油或硝化淀粉混合；

② 与可燃物，但不是爆炸物混合。

第一类中的混合物有下列组成：

硝酸铵	40～80%
硝化甘油或硝化淀粉	3～10%
（偶而也使用芳香族硝基化合物）	

上述成分再与木粉和抗酸剂一起混合。

第二类可用下述混合物来代表：

硝酸铵	92.5%
DNT	4.0%
石蜡	3.5%

它的爆速随药包直径而异，在3500～5000米/秒范围内。殉爆试验值为12～45厘米。

2. 铵油炸药

美国在1956年，在露天矿中试用一类新的岩石炸药[88]。这类炸药成本低，是由硝酸铵和一种廉价的燃料（如碳黑）组成的。1957～58年间，此类炸药有迅速的发展，它们的用途扩大到某些地下作业。接着，采用燃料油作为可燃组份。铵油（AN-FO）炸药通常是在矿场制备（临时炸药），因而可节省炸药运输费用。

通常使用球粒状硝酸铵，因为它可促进炸药的爆轰，而且颗粒的多孔性有助于保持液体组份。

硝酸铵与燃料油得到零氧平衡的比例约为95/5。当燃料油含量为5～6%时，便达到最高爆速（用100毫米直径药包，在钢管中的爆速约为3300米/秒）[89]。用太安导爆索沿整个药包爆炸时，爆速可上升至6000米/秒。经常加上一个易于起爆的药包（例如60%代那买特）来增强起爆。最易起爆的混合物含有2%的燃料油，当含10%燃料油时就不易起爆。

文献[71]指出了硝酸铵-矿物油混合物的爆炸性能与矿物油含量的关系（图156）和含5%的水或不含水的硝酸铵-柴油混合物的稳定爆轰的最小装药直径与混合物组成（柴油含量）的关系（图157）。

最好用含有尽少量的惰性物的硝酸铵，这种惰性物是用以防止硝酸铵结块的。根据文献[71]，惰性物的含量不应超过硝酸铵的0.4%（肥料级的硝酸铵一般含2～5%的加入物）。

用于露天矿的药包直径一般是100毫米，这样的直径显然很容易爆轰。

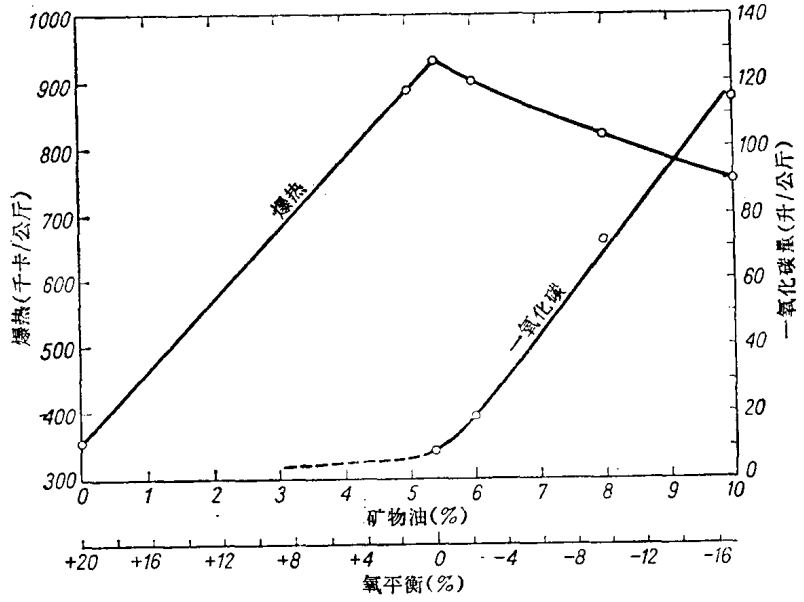


图156 硝酸铵-矿物油混合物的爆炸性能与矿物油含量的关系

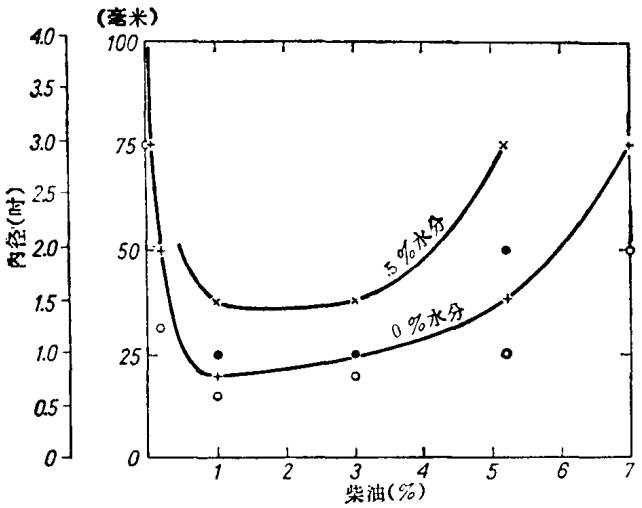


图157　铁管(壁厚 3 毫米)中稳定爆轰的最小装药直径[71]

(用 8 号雷管和27克TNT起爆；5%水：+表示爆轰，●表示瞎火；0%水：+表示爆轰，○表示瞎火)

如前所述，铵油炸药通常是在现场制备的，制法将在下一章（矿用炸药的制造）叙述。

铵油炸药比一般硝铵岩石炸药便宜一倍，比代那买特便宜三倍。

铵油炸药不仅在美国非常普遍，而且在加拿大、苏联、日本和瑞典也很普遍。

关于铵油炸药的更详细的情况可见文献[90]。

美国还提出了一种改进型的铵油炸药，是用硝酸铵与本身是炸药的硝基甲烷（5%左右）混合制得。它们的爆速比铵油炸药高（例如 3900 米/秒），但由于价格较贵，而未广泛使用。

美国还提出了另外一些类型的廉价硝铵炸药，即把硝酸铵与廉价的固体燃料，如碳黑、泥煤、新褐煤等在现场混合制成。它们远不如铵油炸药普遍。

3. 安全炸药

安全炸药即许用炸药。与欧洲国家一样，美国安全炸药的主要成分是硝酸铵。许用炸药可含有或不含有硝化甘油。

根据资料[91]，许用的莫诺贝尔（Monobel）炸药含有：

硝酸铵	80%
硝化甘油	10%
可燃物及其它物质	10%

关于美国许用炸药的组成无详细资料，由生产者保密。

美国一种广泛使用的硝铵炸药叫做硝蒙（Nitramon)[92]，含有硝酸铵和 DNT，它未被列入“许用炸药”中。

5-10-10　苏　　联

1. 苏联矿用炸药的分类

苏联的矿用炸药分为以下各类：

（Ⅰ）批准用于露天作业；

（Ⅱ）批准用于露天矿和无瓦斯和无煤尘的地下矿作业；

（Ⅲ）批准用于有瓦斯和煤尘矿中的岩石作业；

（Ⅳ）批准用于有瓦斯和煤尘矿中的岩石作业和采煤；

（Ⅴ）批准用于硫矿。

第Ⅰ、Ⅱ类包括非许用炸药，Ⅲ、Ⅳ类为许用炸药。

许用炸药在有甲烷和煤尘（Ⅲ和Ⅳ类炸药）或有硫尘（Ⅴ类炸药）存在的试验巷道中进行试验。用于油田的炸药，须对石油蒸气试验其安全性。

非许用炸药以及对硫矿和油田工作中许用的炸药的药包直径为 31～32 毫米。

第Ⅳ类炸药的药包直径为 36～37 毫米。压制的阿蒙尼特的药包直径不小于 36 毫米。

这些炸药的组成和性能见表 147～153。

表147　苏联非许用炸药露天作业用的岩石炸药（第Ⅰ类）

成　　分	炸　药	
	9　号 阿　蒙　尼　特	10　号 阿　蒙　尼　特
硝酸铵	87	85
TNT	5	8
木粉或泥煤粉或粉碎的棉籽饼或沥青岩	8	7
密　度	0.8～0.9	0.85～0.95
铅铸扩张值(厘米^3)	300～330	300～330
爆轰传布值(32毫米直径)(厘米)	2～3	2～4
爆速(米/秒)	3000～3500	3200～3600
爆热(千卡/公斤)	857	905

地下作业用的炸药通常不允许含多于 0.5% 的水分。对露天作业用的炸药，要求并不很严格，允许水分含量高达 1.5%。

各种形状的TNT（片状、压装或浇铸装药）也准许用于露天采矿。

苏联还使用含有部分防水硝酸铵的吉莱托纳夫塔利特（Dinitronaftalit）（No.1ZhV 和No.1V）以及阿蒙尼特（No.6 ZhV 和 No.7ZhV）。所有这些炸药都要求在 1 米深的水中贮存 1 小时后能传播爆轰，它们在潮湿时的爆轰传播值见表 148。

岩石炸药〔阿蒙尼特 No.1、No.1ZhV（防水）和No.2〕也在应用，它们比上述阿蒙尼特的威力更大，并制成直径为 36 和 45 毫米的压制药包（重量分别为 250 克和 400 克）或直径为 60～210 毫米的粉状物装药。压制药包并配有雷管。

表148　苏联露天作业用的岩石炸药

成　分　和　性　能	炸　药		
	6　号　阿　蒙　尼　特	7号阿蒙尼特	1号吉莱托纳夫塔利特
硝酸铵	79	81	88
TNT	21	14	—
DNT	—	—	12
粉状树皮	—	5	—

续

成分和性能	炸药				
	6号阿蒙尼特			7号阿蒙尼特	1号吉莱托纳夫塔利特
	形状				
	粉状的	造粒的	压制的		
密度	1.0～11	1.0～1.15	1.25～1.35	1.0～1.1	1.0～1.1
铅铸扩张值(厘米³)		360～380		350～370	320～360
爆轰传播值：干燥时(厘米)	5～10	4～8	5～10	4～6	3～6
潮湿时(厘米)	3～5			2～3	2～5
爆速(米/秒)	3600～4200	3600～3800	4600～5500	3600～3900	3500～4500
爆热(千卡/公斤)	1028	1028	1028	962	950～976

表149 苏联的岩石炸药阿蒙尼特

性能	阿蒙尼特				
	岩石1号		岩石1号(防水)		岩石2号
	粉状	压制	粉状	压制	压制
密度	0.95～1.1	1.45～1.5	0.95～1.1	1.45～1.51	1.5～1.6
水分(最大量)(%)	0.2		0.2		0.2
氧平衡(%)	-2.2		-0.7		+0.13
铅铸扩张值(厘米³)	450～480		450～480		420～440
爆轰传播值：干燥时(厘米)	6～10	4～8	7～12	5～9	7～10
在水中(1米深)贮存1小时后(厘米)	4～6	3～8	5～8	5～9	7～10
爆速(米/秒)	4000～5000	6000～6500	4000～5000	6000～6500	6500～7000
爆热(千卡/公斤)	1270	1270	1290	1290	1166

表150 苏联的许用炸药（许用阿蒙尼特）

成分和性能	炸药		
	8号阿蒙尼特	AP-1 阿蒙尼特	AP-2 阿蒙尼特
硝酸铵	68	65	68.5
TNT	10	14	15
木粉	—	—	1.5
粉状树皮	2	1.5	—
氯化钠	20	19.5	—
氯化钾	—	—	15
密度	1.00～1.15	1.00～1.15	1.00～1.15
铅铸扩张值(厘米³)	240～280	260～290	285～310
爆轰传播值(厘米)	3～5	4～7	4～8
爆速(米/秒)	2500～3000	3000～3500	3200～3700
爆热(千卡/公斤)	690	800	855

岩石炸药阿蒙尼特的性能见表149。

另一类威力很高的非许用炸药是阿蒙纳儿 VA-2、VA-4、VA-8。它们都是防水的，其特征是含有铝粉，而性能与岩石炸药阿蒙尼特相似。

非许用炸药还包括低冻的62%代那买特，其组成是：

硝化甘油	37%
硝化二乙二醇	25%
硝化纤维素	3.5%
硝酸钠或硝酸钾	32%
木粉	2.5%

这种炸药被制成直径为31～32毫米（200～250克）和44～45毫米（500～550克）的药包。其性能是：

密度	1.40～1.45
铅铸扩张值	380～420厘米^3
爆轰传播值：干燥时	8～10厘米
在水中贮存后	（同样）
爆速	6000～7000米/秒
爆热	1200千卡/公斤

低密度的14号阿蒙尼特是一种比较新的炸药，于1954年开始试验，它含有低密度硝酸铵和7%的硝化甘油。其性能是：

密度	0.75～0.80
氧平衡	−0.2%
铅铸扩张值	320～350厘米^3
爆轰传播值	4～8厘米
爆速	1800～2500米/秒
爆热	900千卡/公斤

廉价的铵油炸药（370页）也在苏联应用，此炸药被称为伊格丹尼特（Igdanit）。

许用阿蒙尼特的一个防水改进品种是防水的阿蒙尼特PZhV-20，它比8号阿蒙尼特更易起爆。其它的防水阿蒙尼特有：AP-4ZhV和AP-5ZhV，它们可在潮湿的条件下使用。

许用炸药波贝迪特（Pobedit）应用广泛：如岩石和煤矿用的波贝迪特PU-2；防水波贝迪特VP-1；6号波贝迪特；防水波贝迪特VP-2。

它们所含的硝化甘油都低（5～9%），其性能见表151。

波贝迪特P-8是一种含7%硝化甘油的硝铵被筒炸药，被筒是用氯化钾粉末制成的。

表151 波贝迪特(Pobedit)

性能	波贝迪特PU-2	波贝迪特VP-1	波贝迪特6号	波贝迪特VP-2
密度	1.00～1.10	1.15～1.30	1.00～1.10	1.15～1.30
氧平衡(%)	−0.53	+0.51	−0.14	+0.3
铅铸扩张值(厘米^3)	250～280	265～290	285～310	320～340
爆轰传播值：干燥时(厘米)	5～10	6～20	5～15	6～20
水中贮存后(厘米)	—	5～15	—	5～14
爆速(米/秒)	2800～3500	3200～3700	3500～4000	3800～4300
爆热(千卡/公斤)	800	813	870	910

这种炸药的性能如下：

密度	1.0～1.15
铅铸扩张值	285～310 厘米^3
爆速	3500～4000 米/秒

药包的炸药部分的直径为 28±0.5 毫米，重量为 132±7 克。被筒的直径为 36±1 毫米，重量为 225±15 克。整个药包的爆轰传播值为 4～7 厘米。

波贝迪特 P-8 不仅在试验巷道的钢臼炮中试验，而且还在自由悬挂于有煤尘和甲烷存在的气体中进行试验。

15 号阿蒙尼特是一种低密度许用炸药，含有 8% 硝化甘油，其性能如下：

密度	0.7～0.8
氧平衡	−0.03%
铅铸扩张值	240～260厘米^3
爆轰传播值	3～6 厘米
爆速	1700～2300 米/秒
爆热	800 千卡/公斤

它有两种尺寸：

直径 31～32 毫米，重量 150 克

直径 36～37 毫米，重量 200 克

2. 各种用途的许用炸药

（1）用在硫矿中　硫矿用的 1 号和 2 号阿蒙尼特，它们含 5% 硝化甘油，推荐其分别用于硫含量低于 20% 和高于 20% 的硫矿中。它们的性能见表 152。

（2）用在油田中　石油用的阿蒙尼特是硝化甘油含量低（4～9%）的硝铵炸药。其

表152　苏联的硫矿用阿蒙尼特

性　　能	硫矿用 1 号阿蒙尼特	硫矿用 2 号阿蒙尼特
密　度	0.95～1.05	0.95～1.05
氧平衡(%)	−0.8	−0.5
铅铸扩张值(厘米^3)	200～220	150～170
爆轰传播值(厘米)	5～8	4～7
爆速(米/秒)	2500～3000	2000～2500
爆热(千卡/公斤)	720	600

表153　苏联的石油用阿蒙尼特

性　　能	石油用 1 号阿蒙尼特	石油用 2 号阿蒙尼特	防水石油用 3 号阿蒙尼特
密　度	0.95～1.05	0.95～1.05	1.1～1.3
氧平衡(%)	−0.2	+0.1	−0.3
铅铸扩张值(厘米^3)	220～230	230～250	220～240
爆轰传播值(厘米)：干燥时	5～8	5～10	3～7
在40厘米深的水中贮存 1 小时后	—	—	2～5
爆速(米/秒)	2000～2500	2500～3200	2500～3200
爆热(千卡/公斤)	634	690	700

性能见表153。

石油用的1号和2号阿蒙尼特推荐使用于有石油蒸气或同时有石油和甲烷危险的地方。

§5-11 联合使用爆破和注水进行煤的破碎

为减少矿中使用炸药的危险性所作的进一步努力是最近重新提出了一个老的设想。这种设想断定，在装药周围围上一层水（如在一个圆截面的纸制容器中）可以增加炸药使用的安全性。早在1876年，就有人[24]提出过这种方法，并认为此法对于减少气体爆炸是有效的。

在采煤工作面的钻孔中使用高压注水来采煤的方法，早在1914年和1942年已用于某些煤矿。这些方法除本身安全外，还大大减少了煤尘的浓度。

有人[93]在比利时用小量炸药装药进行了试验，系利用所发生的气压作动力得到所需的灌注，该试验达到了大大减少煤尘（约减少40%）的目的。

以后，英国介绍了注水爆破的新技术，这种方法要求发展高度防水的炸药。最初有人提出用波拉尔-阿亚克斯，但它只能在20磅/吋^{2}左右的水压下经受几小时，而现在需要能经得起800磅/吋^{2}水压的炸药。早先的工作表明，硫酸钡能提高硝化甘油胶质炸药在高水压下的感度，这一性质曾被用于地球物理研究和深度地震勘探的现用炸药中，它为新的发展提供了基础。

最后，有些人[94]终于提出了一种称为海得罗贝尔（Hydrobel）的新炸药（表154）。

表154 海得罗贝尔

硝化甘油和硝化乙二醇	40.9～37.9
硝化纤维素	3.0～1.0
硝酸铵	21.0～19.0
氯化钠	28.1～26.1
重晶石	10.7～8.7
白　垩	1.0～0.1
磷酸二铵	0.8～0.1
木　粉	1.6～0.6
酸性品红	0.05～0.001
A. S. №2（随意的）	0.01～0.001
挥发性物质	2.0～0.0
密　度	1.7
威力（以爆胶威力的%计）	48
爆速（不封闭，药包直径 $1\frac{1}{4}$吋）（米/秒）	6000

采用短钻孔用的潜水型电雷管（图158）和长钻孔（达150呎）用的太安导爆索来起爆这种装药。太安导爆索是以猛炸药作药芯，包上织物层，外面再包覆塑料以防水。为了提高安全性，这种导爆索用一种巴拉塔树胶混合物包覆。此包覆物组成中有六分之一是碾细的冰晶石。

新的采矿方法是以引入压力为100～400磅/吋^{2}的水为基础的。用灌注泵将水灌入装有

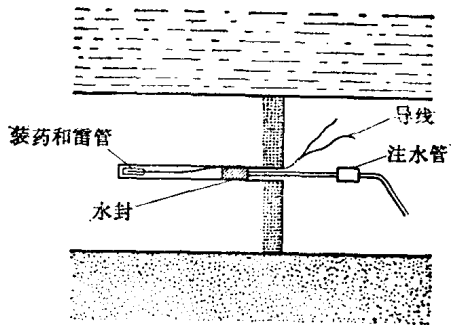


图158　用联合爆破-注水法爆破煤层[4]

海得罗贝尔炸药和用炮泥封堵的炮眼中。

这种联合爆破-注水的采煤方法不需要底部截槽。据所知，底部截槽与形成煤尘很有关系，而煤尘在悬浮于空气之前使其湿润就大大减少了这种危险性。此外，此法使烟雾的毒性减小，因为一些有毒成分（如 N_2O_4）溶于水中。

§5-12　液氧炸药

液氧炸药是将可燃物浸以液氧组成的，最初是用液态空气浸渍木屑、碳黑等物质。但是，这些混合物难于爆轰。后来才弄明，这是由于它们不能吸收足够量的液体，因而不能含有足够量氧的缘故。后来才开始在液氧炸药中加上具有高度吸收性的物质，如活性炭，或加上非燃烧性的吸收剂，如硅藻土。

使用液态空气的缺点是它的含氧量少于33%，总是不能满足完全燃烧的要求，而且液态空气的组成在贮存时不断地变化。所以，液态空气就被98%的液氧所代替了。

图159是液氧炸药装药的纵截面图。将吸收的可燃混合物（1）包在一直径为30～50毫米直径的棉布袋或纸袋中（不推荐使用更小的直径），因为这时装药会通过蒸发很快地失去氧。装有可燃混合物的袋放在一个双层的外壳（3）中，外壳是用有皱纹的普通纸板制成的。外壳加硬了药筒，并形成一个热绝缘体。药筒加上外壳后的外径是35～60毫米，长300毫米。爆炸药筒的内袋中有一个带电点火管的雷管（4）。安全导火索不能在煤矿中使用，因为由安全导火索发出的火花或由对安全导火索的被覆织物起绝热作用的沥青熔化着火时有可能引起早炸的危险。

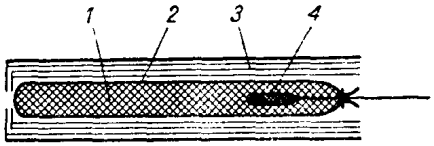


图159　液氧炸药装药截面图

在起爆前，把制备好的药包浸入装有液氧的杜瓦瓶中，药包吸收氧并逐渐沉入其中，此后药包就可以使用了（浸泡20分钟左右）。将制备好的药包放入炮眼中（其中之一应装有带电点火管的雷管），其它工作按例行程序进行。药包从氧中取出后，起爆时间不得迟于10～15分钟（取决于药包的组成）。

液氧炸药的效果决定于下述因素：

① 吸收剂（可燃物）的组成；

② 所吸收的氧量；

③ 从氧浸渍到起爆的时间；

④ 由于蒸发引起的氧损失。

1. 可燃物的组成

液氧炸药的威力取决于吸收剂的组成。D型液氧炸药是一种很猛烈的炸药，其性能与代那买特相似；A型液氧炸药的性能与硝铵炸药相同；P型液氧炸药作用较慢，与黑药相似。

文献〔96〕报导了一些吸收剂的特性值与制成的液氧炸药的爆炸性能的关系（表155）。

表155中列举的炸药是威力很高的D型液氧炸药。加入惰性冷却剂，如氯化钠、硅藻土等，可降低它们的威力，此时得到一种性能与煤矿炸药相似的炸药，例如：

石油	12%
碳黑	63%
硅藻土	25%

这种炸药的爆速是3430米/秒。

如欲提高液氧炸药的威力以得到岩石炸药，可往其中加入铝。

液氧和可燃物的混合物的缺点，在于它们对冲击和摩擦都很敏感。这个性能在很大程度上取决于所用可燃物的组成。含木屑的液氧炸药感度最低，而那些含碳氢化合物（如萘）、沥青或石油的液氧炸药较为敏感。

表155 D型液氧炸药

性能	吸收剂				
	Karben❶	碳黑	软木粉	木粉	泥煤
制成炸药的密度	1.04	0.72	0.63	0.82	0.53
爆热（千卡/公斤）	2180	1995	1660	1535	1670
比容（V0，升/公斤）	615	535	700	700	700
计算爆温（℃）	5750	6500	4195	4095	4385
铅铸扩张值（厘米³）	535	530	510	450	485
爆速（不加封闭）（米/秒）	4760	4680	3300	3610	3275

❶ 又称"Kupren"—在200～280℃下，以铜作为催化剂将乙炔聚合得到的吸收剂。

波兰在战争期间在一些矿中使用了含液氧的炸药。为了提高它们的安全性，使用由35%木粉和65%氯化钠组成的药包，同时将一个圆柱形的冰块放到炮眼的底部，再在炮眼口插入一个同样的灭火的冰块。这样做对煤尘确实具有较大的安全性。

2. 吸收的氧量

可燃物吸收的氧（液态）量对于炸药威力的影响见表156。

表157是各种可燃物质吸氧量与物质燃烧的需氧量比较。

3. 由于蒸发而造成的氧损失

药包从杜瓦瓶中取出到药包引爆所经过的时间对炸药的影响是相当大的，因为随着氧

表 156

液相中的氧含量(%)	铅堵扩张值（厘米³）
35	不爆炸
40	9
50	30
55	147
98	384

表 157

可燃物质	1克物质吸收的氧量(克)	1克物质燃烧成CO_2和H_2O所需的氧量(克)
木屑	2.4	1.37
棉花	3.0	1.18
碳黑	2.3	2.7
木炭	2.67	2.67
硅藻土	3.0	—

的损失，炸药的威力减弱。此外，爆炸时还会放出相当量的有毒的一氧化碳。所以，应尽最大的努力来减小氧的蒸发。氧的蒸发在药包从氧中取出后马上就开始了。蒸发速度是由所用吸收剂的类型以及绝热情况决定的。吸收剂的比表面愈大，则蒸发愈小，例如木炭和碳黑的比表面很大，所得炸药失氧很慢，所以威力减损也很慢。另一方面，木屑则失氧快得多，因为木屑对氧的吸收比较弱。氧的蒸发速度也取决于药包直径和封堵方式。

苏联用磨碎的蔗渣作吸收剂，因为它有很好的吸收性能。蔗渣药包的氧蒸发速度与药包直径和封堵方式间的关系见表158。

表 158

药包直径和封堵方式	蒸发时间	
	燃烧成CO_2	燃烧成CO
32毫米，露天	10分钟	18分钟
180毫米，露天	42分钟	70分钟
180毫米，在炮眼中	4小时	7小时

含碳黑（密度约0.3）的液氧炸药装药（直径33毫米）从液氧中取出后5分钟内能完全燃烧成CO_2，其威力比标准代那买特高15%；到25分钟时，它们的威力比代那买特低35%。

60/40的硅藻土和石油的混合物，威力比代那买特小10%，爆速约为3000米/秒；45分钟后，它的威力降为代那买特的45%。

蒸发损失氧对炸药的爆速无特别影响。以木炭液氧炸药为例[96]，测得的数据为：

	爆速
3分钟后	4930米/秒
6分钟后	4670～4750米/秒
10分钟后	4780米/秒

可见爆速的降低并不明显。

尽管液氧炸药有在使用时要求迅速的缺点，但由于氧蒸发引起威力的损失却是一个大的优点，因为在瞎火时，未爆炸的装药会在几小时后失去它的威力，因而在同一地方可以再钻炮眼。

液氧炸药的另一优点是运输中的安全性：炸药在使用前在现场制备。而它最严重的缺点之一，是如上所述的，由于炸药失氧太多，可能在爆炸时产生相当量的有毒的一氧化碳。

§5-13 炸药的其他和平利用

炸药应用于各种工程工作中，如掘隧道、筑路、水利、港湾及河流调整等，最近，炸药还用于金属的爆炸成型[97]。

炸药的另一用途是采用地震勘探法进行地质学研究，大多是用在寻找地下液体资源，如石油。

炸药的这些用途是专著的内容，本书将不予讨论。

参 考 文 献

1. A. NOBEL, Brit. Pat. 1345 (1867); Swedish Pat. 102 (1867); U.S. Pat. 78317 (1868).
2. A. NOBEL, Brit. Pat. 4179 (1875); U.S. Pat. 175735 (1876).
3. C. J. OHLSSON and J. H. NORRBIN, Swedish Pat. of 31 May 1867.
4. J. TAYLOR and P. F. GAY, *British Coal Mining Explosives*, Newnes, London, 1958.
5. MALLARD and H. LE CHATELIER, *Ann. mines* [8], **4**, 274 (1883); **14**, 197 (1888); **16**, 15 (1890) *Mém. poudres* **2**, 355 (1884–1889).
6. *Réglementation des explosifs à employer dans les mines...*, Paris, 1890; *Mém. poudres* **5**, 39 (1892).
7. According to A. BREYRE and E. KEDESDY, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **4**, 1. 22 (1909).
8. SIERSCH, *Osterr. Z. Berg- u. Hüttenw.* **44**, 4 (1896).
9. C. E. BICHEL and METTENGANG, *Z. Berg-, Hütten- u. Salinenw.* **50**, 669 (1902).
10. WILKOSZEWSKI, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **2**, 141 (1907).
11. W. WILL, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **4**, 323, 343 (1909).
12. J. TAFFANEL and H. DAUTRICHE, *VIIIth Intern. Congress of Chemistry*, New York; H. DAUTRICHE, *Mém. poudres* **15**, 164 (1909–1910); J. TAFFANEL, *Compt. rend.* **151**, 873 (1910).
13. E. LEMAIRE, *Ann. mines* **23**, 649 (1922).
14. W. PAYMAN, *Trans. Inst. Min. Eng., London* **75**, 191 (1928).
15. E. AUDIBERT, *Ann. mines* **15**, 213 (1929).
16. C. E. BICHEL, *New Methods of Testing Explosives*, Griffin & Co., London, 1905.
17. G. S. RICE, *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.* **71**, 130 (1925).
18. R. L. GALLOWAY, *A History of Coal Mining in Great Britain*, p. 261, MacMillan & Co., London, 1882.
19. H.M. Commissioners, *Accidents in Mines*, Final Report, H.M.S.O., London, 1886.
20. *Royal Commission on Explosions from Coal Dust in Mines*, H.M.S.O., London, 1894.
21. F. A. ABEL, *Accidents in Mines*, p. 61, Institution of Civil Engineers, London, 1888.
22. T. A. ROGERS, *Colliery Guardian* **202**, 26 (1961).
23. J. FRIPIAT, VIIth International Conference of Safety in Mines Research, Paper No. 33, *Safety in Mines R.B.*, Sheffield, 1952; VIIIth International Conference of Safety in Mines Research, Paper No. 44, *Safety in Mines R. B.*, Sheffield, 1954.
24. W. MACNAB, according to DANIEL, *Dictionnaire des explosifs*, Paris, 1902.
25. W. CYBULSKI, *The International Mining Congress*, Dortmund, 1935.
26. V. WATTEYNE and E. LEMAIRE, *Ann. mines Belgique* **16**, 937 (1911); **18**, 781 (1913).
27. HISCOCK, *Colliery Guardian* **128**, 819 (1924).
28. T. URBAŃSKI, *Roczniki Chem.* **6**, 838 (1926); *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **22**, 270 (1927).
29. E. AUDIBERT, *Ann. mines* **6**, 63 (1924).
30. W. PAYMAN and H. C. GRIMSHAW, *Safety in Mines Research Board, London* **69** (1931).

31. BEYLING (Gelsenkirchen), *Safety in Mines Research Board, London* **74** (1932).
32. E. AUDIBERT, *Comité Central, Note Technique* **22**, 23 (1926).
33. SEGAY, *Ann. mines Belgique* **30**, 1347 (1929).
34. T. URBAŃSKI, *Roczniki Chem.* **13**, 130 (1933).
35. G. S. J. PERROTT, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 1293 (1927).
36. W. PAYMAN, D. W. WOODHEAD and H. TITMAN, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 148**, 604 (1935).
37. W. PAYMAN and D. W. WOODHEAD, *Proc. Roy. Soc. (London)* **163**, 575 (1937).
38. L. V. DUBNOV, *Ugol* (1949).
39. W. CYBULSKI, *Archiwum Górnictwa* **No. 4** (1963); *XI Conference Internationale des Directeurs de Stations d'Essais, Aix-le-Bains*, 1963.
40. H. TITMAN and D. G. WILDE, *Safety in Mines Research Establ.*, Sheffield, 1953, Research Report No. 73.
41. J. TAYLOR, *Trans. Inst. Min. Eng., London* **109**, 358 (1949–1950).
42. T. MURATA, *J. Ind. Expl. Soc. Japan* **15**, 1 (1954).
43. W. PAYMAN and R. W. WHEELER, *Iron Coal Trans. Rev.* **136**, 223 (1938).
44. J. TAYLOR and J. C. HANCOCK, *Trans. Inst. Min. Eng., London* **106**, 678 (1946–1947).
45. F. LEBRUN and L. WATERLOT, *Explosifs* **15**, 85 (1962).
46. W. CYBULSKI, *Komunikat GIG* No. 159 (1954); No. 197 (1957).
47. W. CYBULSKI, *Komunikat GIG* Nos. 245, 255 (1960).
48. W. CYBULSKI, *The Investigations into the Phenomenon of Deflagration of Polish Blasting Ammonium Nitrate Explosives*, Sosnowiec, 1937. (In Polish)
49. W. C. F. SHEPHERD and H. C. GRIMSHAW, *Safety in Mines Research Establ.*, Sheffield, 1954, Research Report No. 8.
50. P. BEYERSDORFER, *Staub-Explosionen*, Steinkopf, Dresden & Leipzig, 1925.
51. W. CYBULSKI, *Komunikat GIG* No. 57 (1949).
52. W. CYBULSKI, *Komunikat GIG* No. 109 (1952); No. 198 (1957); No. 227 (1959).
53. L. V. DUBNOV, *Predokhranitelnye vzryvchatyye veshchestva v Gornoy Promyshlennosti*, p. 68, Ugletekhizdat, Moskva-Leningrad, 1953.
54. J. TAYLOR and G. P. SILLITTO, *Trans. Inst. Min. Eng., London* **109**, 991 (1949–1950).
55. A. KREYENBUHL and R. SARTORIUS *Chimie et industrie*, No. special 245 (1954).
56. L. HACKSPILL, A. P. ROLLET and LAUFFENBURGIER, *Compt. rend.* **198**, 1231 (1934).
57. H. AHRENS, *VIIIth Intern. Conference of Directors of Safety in Mines Research*, 1954, paper No. 30.
58. *Safety in Mines Research Establ.*, London, 1952, H.M.S.O. Research Report No. 65.
59. K. HINO and M. YOKOGAWA, *Intern. Symposium on Mining Research University of Missouri*, Rolla, Missouri, 1961.
60. According to V. A. ASSONOV and B. D. ROSSI, *Spravochnik po burovzryvnym rabotam*, Ugletekhizdat, Moskva-Leningrad, 1949.
61. W. CYBULSKI, private information.
62. J. TAFFANEL, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **5**, 305 (1910).
63. M. PRETTRE, *Mém. poudres* **25**, 531 (1932–1933); **26**, 239 (1934–1935).
64. E. LEMAIRE, *Ann. mines Belgique* **19**, 587 (1914).
65. J. S. B. FLEMING, Brit. Pat. 416586 (1934).
66. J. TAYLOR, *Colliery Guardian* **179**, 329 (1949); *Trans. Inst. Min. Eng., London* **109**, 2 (1949–1950).
67. J. BOUCARD and L. DEFFET, *Explosifs* **17**, 33 (1964).
68. T. URBAŃSKI, unpublished work (1925).
69. K. HINO, *Theory and Practice of Blasting*, Nippon Kayaku Co. Ltd., 1959.
70. T. URBAŃSKI, *O/Schlesischer Berg- u. Hüttenmän. Vereins Z.* **65**, 217 (1926).
71. A. WETTERHOLM, *Explosives for Rock Blasting*, Atlas Copco AB, Stockholm and Sandwikens Jernwerks AB, Sandviken, 1959.
72. W. J. DIXON and A. M. MOOD, *J. Amer. Statistical Assoc.* **43**, 109 (1948); W. J. DIXON and F. J. MASSEY, Jr., *Introduction to Statistical Analysis*, McGraw-Hill, New York, 1951.
73. J. W. GIBSON, H. C. GRIMSHAW and D. W. WOODHEAD, *Safety in Mines Research Establ.* 1952, Research Report No. 47; see also: N. E. HANNA, G. H. DAMON and R. W. VAN DOLAH, *Meeting of the Directors of Safety in Mines Research, CERCHAR*, Verneuil, 1958; U.S. Bureau of Mines, Report of Investigation 5463 (1959).
74. R. L. GRANT and R. W. VAN DOLAH, *University of Missouri School of Mines and Metall. Bull., Technical Series*, 97.
75. e.g. R. L. GRANT, L. M. MASON, G. H. DAMON and R. W. VAN DOLAH, U.S. Bureau of Mines, Report of Investigation 5486 (1959).

76. L'Association de Fabricants Belges d'Explosifs et le Centre de Recherches Scientifiques et Techniques pour l'Industrie des Produits Explosifs, *Explosifs* No. 4 (special) (1958).
77. A. A. PODGORNOVA, in *Novye vzryvchatyye veshchestva* (Ed. L. V. DUBNOV), 44/1, p. 64, Gosgortekhizdat, Moskva, 1960.
78. C. SCHWANKE, Ger. Pat. 497212 (1930).
79. *Jahresber. Chem.-Techn. Reichsanstalt* (1929).
80. T. URBAŃSKI, *Chemie und Technologie der Explosivstoffe*, Bd. III, Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1964.
81. H. AHRENS, *VIIth International Conference of Safety in Mines Research*, Paper No. 27, Sheffield, 1952.
82. W. CYBULSKI, *Badania detonacji materiałów wybuchowych metodą kamery z wirującym zwierciadłem*, Katowice, 1948.
83. National Coal Board Specification No. P 112/1957, *Permitted Explosives*.
84. A. B. WILDGOOSE, *Colliery Guardian* 202, 493 (1961).
85. S. YAMAMOTO, *Xth Intern. Conference of Directors of Safety in Mines Research*, Pittsburgh, U.S.A., 1959; *Additional Copies and Supplements*, University of Tokyo, 1959.
86. M. YOKOGAWA, Nippon Kayaku Co. Ltd., private information (1959).
87. T. URBAŃSKI, unpublished work (1925).
88. H. B. LEE and R. L. AKRE, U.S. Pat. 2703528 (1955).
89. S. R. BRINKLEY and W. E. GORDON, *Explosive properties of the ammonium nitrate-fuel oil system*, Hanna Coal Co., Cadiz Ohio, U.S.A.
90. *International Symposium of Mining Research, University of Missouri*, Rolla, Missouri, February 21–24, 1961.
91. C. A. TAYLOR and W. H. RINKENBACH, *U.S. Bureau of Mines Bull.* No. 219 (1923).
92. W. KIRST, C. A. WOODBURY and MCCOY, U.S. Pat. 1992217-7 (1935).
93. E. DEMELENNE, *Ann. mines Belgique* 52, 56 (1953).
94. R. HASLAM, S. H. DAVIDSON and J. C. HANCOCK, *Trans. Inst. Min. Eng.; London* 114, 87 (1954–1955).
95. C. LINDE, *Sitzungsber. Münch. Akad. Wissenschaft.* 1899, 65.
96. H. KAST and A. HAID, *Z. angew. Chem.* 37, 973 (1924).
97. J. S. RINEHART and J. PEARSON, *Explosive Working of Metals*, Pergamon Press, Oxford, 1963.
98. R. WESTWATER, *Colliery Guardian*, February 25, 1966.

第六章　矿用炸药的制造

§6-1　硝铵炸药的制造

6-1-1　原　　料

这类混合物的一个主要成分——硝酸铵——的性能及纯度标准已作过讨论（见第Ⅱ卷338页），还讨论过硝酸钾的纯度（见第272页）。混合物中其它成分应达到工业产品所要求的纯度。

一种炸药的质量在很大程度上取决于混合物各成分的均匀性，即取决于各成分的碾磨和混合。因此，细致地准备好各种成分是基本的要求。采用粉碎机类型的碾磨机进行混合和碾磨是最为适宜的。混合物诸成分常在碾磨前干燥。非爆炸性成分（除硝酸铵以外的所有盐类）的干燥是相当简单的，通常是在一般盘架干燥室中进行。干燥室用热空气对流从下面加热。由于这些盐类在干燥时结块，所以在以后要进行过筛。必要时，在过筛前用辊筒压碎。为防止吸湿性盐类（硝酸钠、氯化钠）的吸湿，室内要保持25～30℃的温度。

最近介绍了一种以流化床原理为基础的干燥器。图160和161是硝酸钠和木粉流化床干燥器的图解说明。

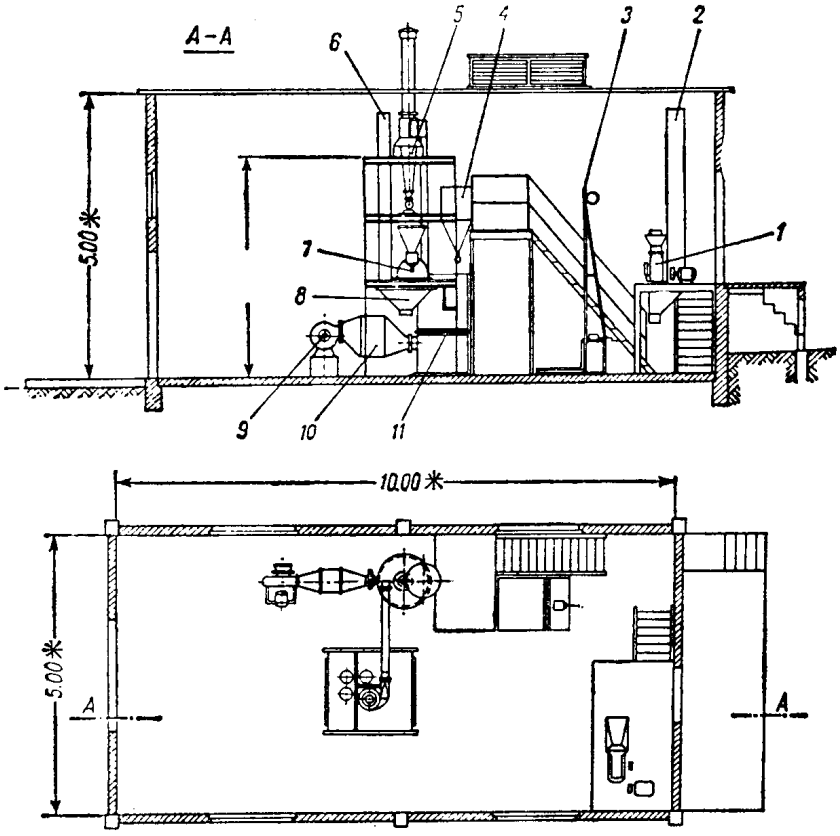


图160　硝酸钠流化床干燥器

1—过滤管；2—碾磨机；3—升降机；4—送料器；5—出口旋风器；6—过滤管；7—底部碾磨机；8—卸料斗；9—通风器；10—热风器；11—流化床干燥器。

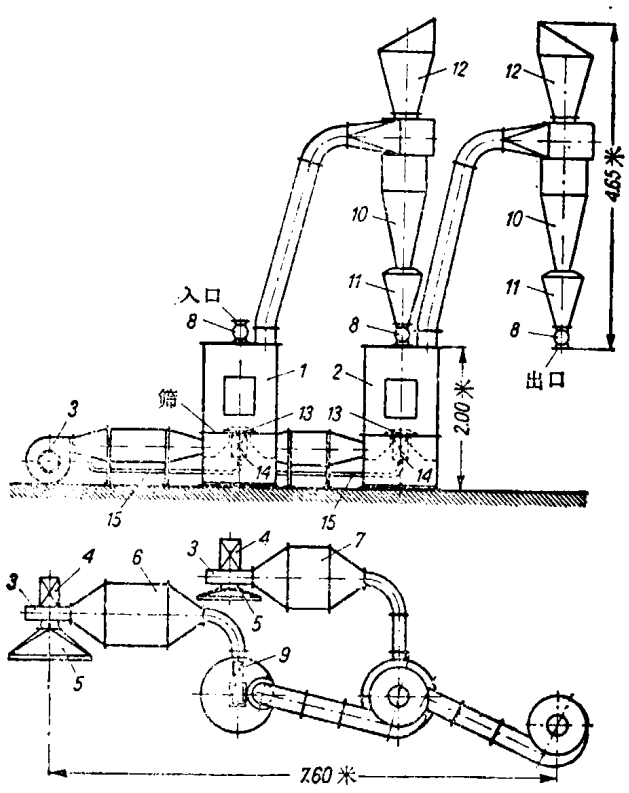


图161　木粉流化床干燥器(200公斤/小时)

1—预干燥器；2—最后干燥器；3—吹风机；4、9、14—电动机；5—空气过滤器；6—预干燥器的空气加热器；7—最后干燥器的空气加热器；8—进料和卸料阀；10、11—旋风分离器；12—气流破碎机；13—空气螺旋轮；15—空气冷却器。

硝酸铵也可在同样的干燥器中干燥。但是，硝酸铵在工厂的处理量很大，所以必须用高产量的干燥器。硝酸铵的摩擦感度和冲击感度很低，故允许使用钢铁制的机械。

各种鼓式干燥器是很通用的。图162就是一个典型的带有固定鼓的干燥器。在此装置中，

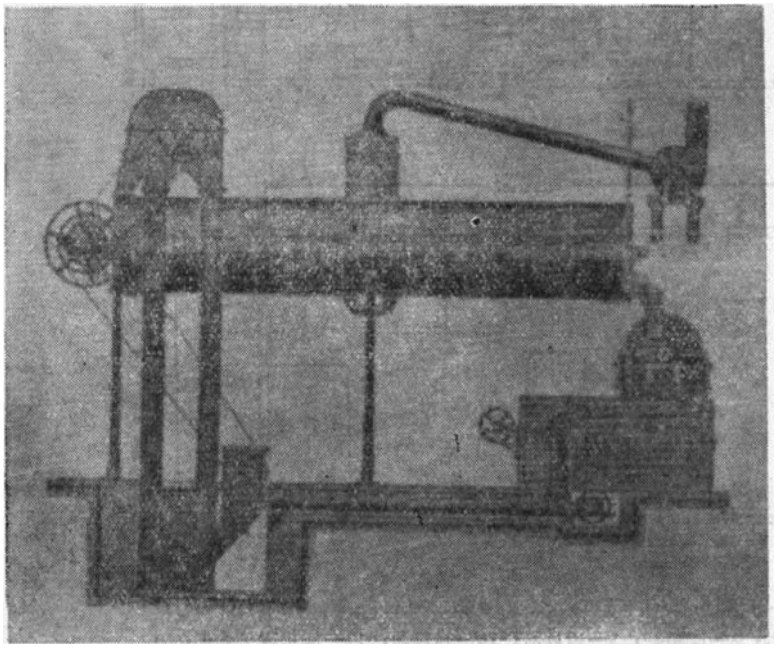


图162　带固定鼓的干燥器简图

物料通过碾磨机进入上升输送器，输送到干燥器的一端，鼓内的螺旋输送器再带动此物料通过干燥器。用风扇将热空气(60～80℃)从上部送入，干燥物被倒入转筒筛中。干燥过程中生成的块状物料再循环到碾磨机和干燥器中。旋转式干燥器（图163)和谢尔德(Schielde)型盘架干燥器也被应用（见第Ⅱ卷)。

目前大量应用的是更先进的流化床干燥器，这种干燥器的示意图见图 164，图 165 为其概观。

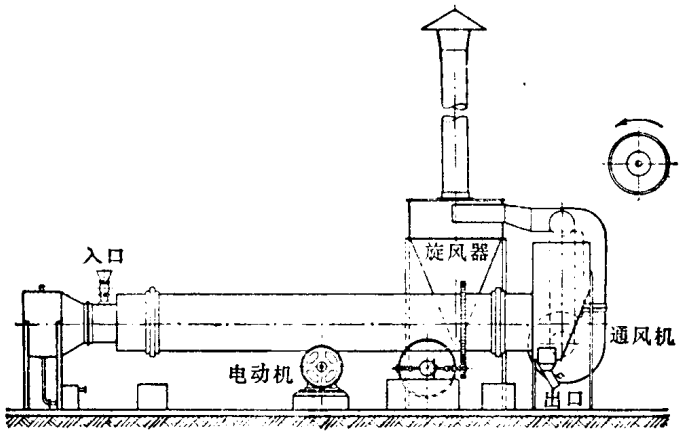


图163　旋转干燥器示意图

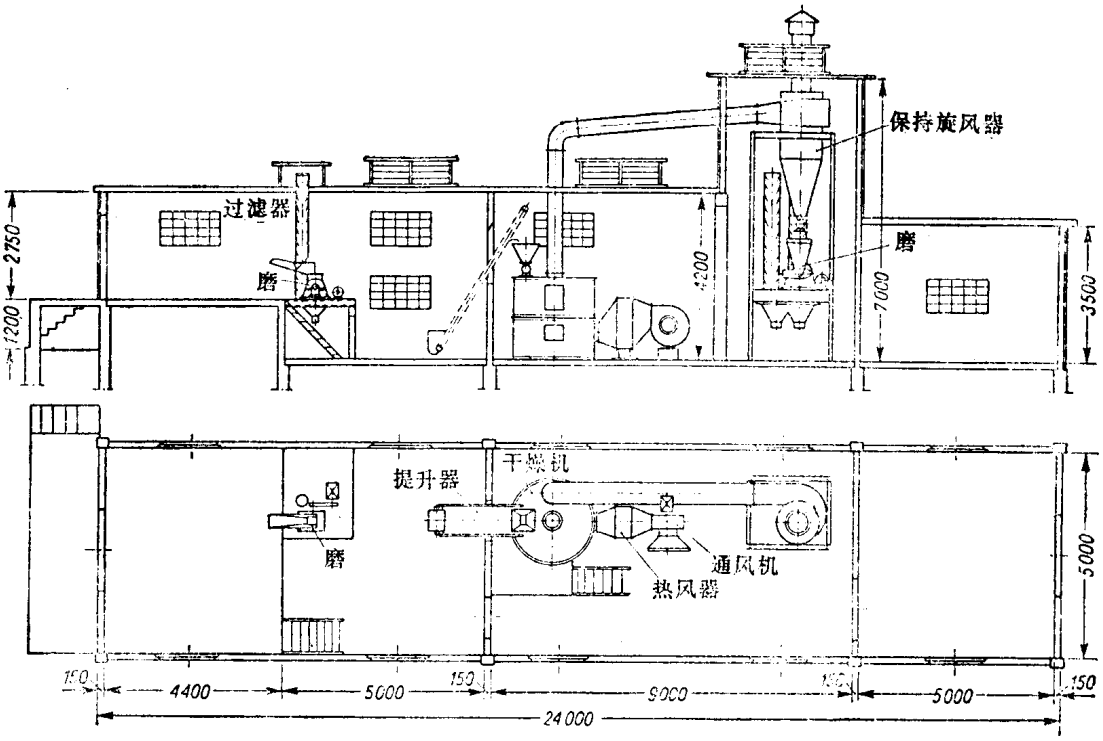


图164　硝酸铵流化床干燥器

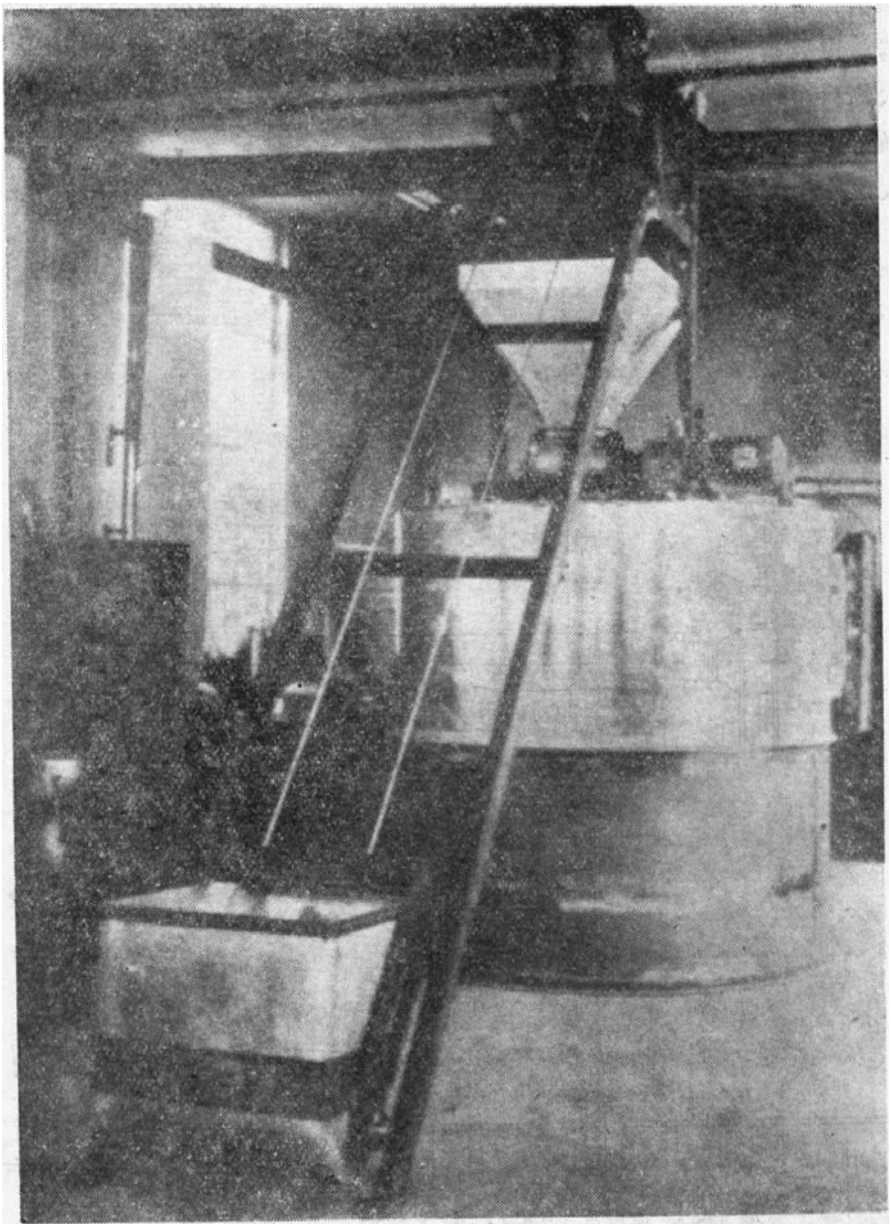


图165　硝酸铵流化床干燥器概观

6-1-2　各成分的混合

混合方法是多种多样的，这决定于某一工厂或某一国家的传统习惯，也决定于混合物中所含的成分。含硝化甘油的炸药与不含硝化甘油的炸药的混合法是不同的。硝化甘油炸药通常是分两阶段混合：首先将硝化甘油以外的所有成分混合，再在另一不同的混合器中加入硝化甘油。

1. 不含硝化甘油的诸成分的混合

既可热混，也可冷混。冷混时，将预先干燥、并在带木球的铁鼓或在沃纳-弗赖特勒（Werner-Pfleiderer）型捏和机（见图 206、207、208）中碾磨过的各种成分混合 1 小时左右。在法国，常用一种轮碾机〔该轮碾机在结构上与制造黑药的轮碾机（图 94）类似〕

进行混合。在轮碾机中，炸药不仅进行了混合，而且也被碾碎。这样，可使炸药获得更高的密度，这对军用炸药（制造装填炮弹用的阿马托 80/20）是特别有利的。在轮碾机中混合还能使炸药获得较高的爆速，这对于岩石炸药和军用的硝酸铵混合炸药是很重要的。

例如，由硝酸铵和二硝基萘组成的混合炸药施萘德莱特，便是以每批 60 公斤在轮碾机中混合的，混合进行 40 分钟。为了防止硝酸铵吸湿，所以温度必须保持在30℃左右，而且物料须干燥到含水量为0.4%左右。两个轮碾机在 24 小时内能制造出1500公斤施萘德莱特。如果这种炸药拟用于装填炮弹，则要求相当高的密度，此时从轮碾机制出的药料，要再用筛孔为 5 毫米的筛过筛，筛出的粗颗粒在水压机中加压（60公斤/厘米^2），而细颗粒则与粉尘一起再送到轮碾机中重复加工。送往加压的药层在加压后必须达到 6.5 毫米的厚度。

压出的药饼，再在造粒机（其结构见图 166）中破碎，物料通过破碎滚筒（1）和

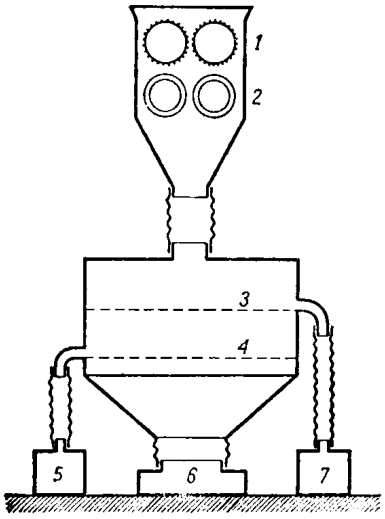


图166　硝铵炸药造粒机示意图

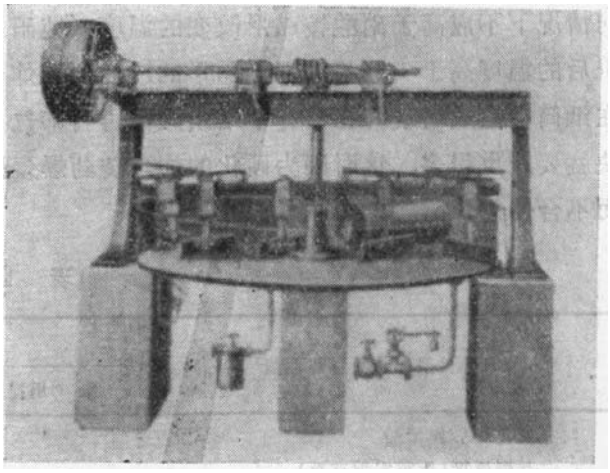


图167　圆盘式混合器

（2）后，再通过皮革制的套筒进入筛（3）（筛孔 13 毫米）和筛（4）（筛孔 6 毫米），具有合适尺寸的颗粒物占整个物料的50%，将其在接收器（5）中予以收集。粉尘（在容器（6）中收集）和过大的颗粒在容器（7）中收集再送到辗磨机中加工。

这样制出的施萘德莱特的比重为 1.5～1.6，每公斤的颗粒数为 1500～2000，爆速约为 5400 米/秒。

热混既可在带加热夹套的沃纳-弗赖特勒型捏和机中进行，也可在圆盘式混合器（图167）中进行。圆盘式混合器中有一个直径约 2 米带突缘的圆盘（铜、黄铜或青铜制的），用热水加热至 80～90 ℃。物料用青铜叶片混合，并用青铜滚筒捏和。

在捏和机或圆盘式混合器中操作时，开始将所有组份（使混合物对冲击和摩擦起敏化作用的组份，如高氯酸钾或高氯酸铵除外）进行混合，再倒入熔融的 TNT 或其它硝基化合物（DNT），小心地搅拌全部物料，并在搅拌的同时冷却。只有当温度降到 40～50℃时，

才允许加入高氯酸盐。冷却到25～30℃，再搅拌一定时间，然后卸料，将其装入金属盒或木盒中，并运送到贮存室。

混合物的冷却，特别是用捏和机操作时，通常需要较长的时间（2～4小时），所以，有些工厂采用更经济的混合法，即在加热下单独制出硝酸铵（2份）与TNT（1份）的混合物，叫做特赖阿蒙（"triamon"）。

将一定量的这种混合物贮存在25～30℃下，当需要用上述方法之一制备成品时，此混合物可冷用。

有些人[1]研究了各种混合法对硝酸铵炸药性能的影响，他们发现，在重型（5吨）轮碾机中混合制出的炸药比在沃纳-弗赖特勒型捏和机中混合制出的同样炸药在感度和爆速方面都比较高。表159说明了31号N型炸药（见表119）当使用两种不同混合法时在性能方面的差别。

无论是热混，还是冷混与热混交替地进行，都比单一的冷混优越，由于热混时硝酸铵晶体与熔融的TNT或DNT接触被包覆上一层硝基化合物，这样就减小了硝酸铵的吸湿性。热混法要求炸药在冷却后离开捏和机或混合器时，要仔细地控制温度。这个温度在任何情况下不应高于硝酸铵晶形改变的温度（纯硝酸铵为+32.1℃）。如果炸药在离开捏和机后的温度高于+32℃，那么晶形的改变会使炸药在制造后期，即在贮存箱中或（最坏）在纸筒中造成结块。在贮存中结块除需再行筛选外，没有很大的影响，但在成品装药中结块就要严重得多，这时因为硬化的炸药装药爆轰感度降低，并且难于向其中插入雷管，因而不合使用。

表 159

31号N型炸药的爆炸性能	混合方式	
	用捏和机混合	用轮碾机混合
密度(克/厘米³)	0.95	1.00
起爆感度(所需雷汞克数)		
密度为：1.00	0.30	0.25
1.30	2.00	0.50
1.50	不爆轰	0.80
爆轰传播值(厘米)		
密度为：1.00	6.5	8
1.30	0.5	4
爆速(米/秒)		
密度为 1.00	3350	3900
1.30	3690	4600

2. 含硝化甘油的诸成分的混合

含4～6%硝化甘油的硝酸铵炸药分两步混合。首先把除硝化甘油以外的所有成分用上述的任一种方法进行混合，其后再在30～32℃下加入硝化甘油并细心地搅拌。也可在40℃下进行混合，但混合结束时应为30℃，温度要求这样变化的理由已如上述●。与硝化甘油的混合既可在沃纳-弗赖特勒型捏和机中进行，也可在德雷斯(Drais)型捏和机中进行。

● 因为纯硝酸铵在+32℃时发生晶形改变。——译者注

6-1-3 装 药 包

自由流动的硝酸铵炸药通常装入直径为32毫米、用石蜡纸制的药包壳中。药包壳可由手工制造，或用赫泽（Hesser）机（在其中点数并同时涂上石蜡）或尼普曼（Niepmann）机上制造。通常制出的药包重为100克或50克。装药通常用机器操作，在装药机中，炸药被倒入带有旋转螺杆的漏斗里，螺杆把炸药推向漏斗口，漏斗口上放有纸制的药包壳，而另一个旋转螺杆则把炸药送入药包壳中。装药后，将药包壳的开口端封闭（图168）。

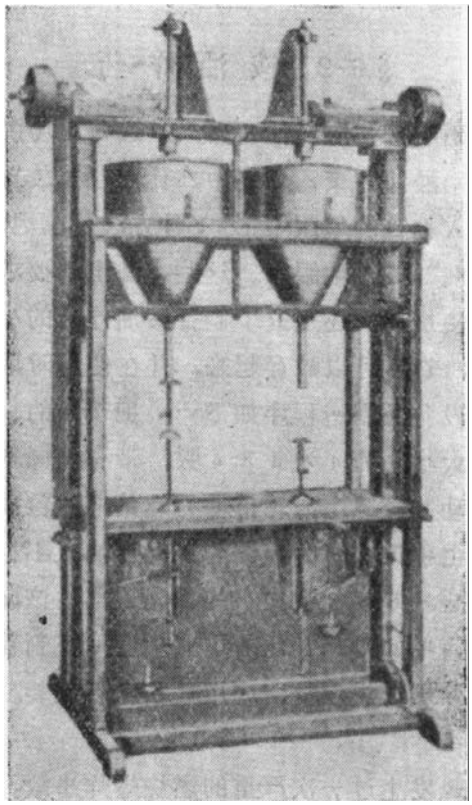


图168 自由灌注的矿用炸药的装药机

6-1-4 浸石蜡和包装

以前，药包壳是用不浸石蜡的纸制的，而是在装药后把它浸到熔化的石蜡、褐煤蜡或两者的混合物中。石蜡和松香按70/30～90/10的混合物比单一的石蜡要好一些。对每100克炸药来说，石蜡包覆量不应超过2.5克。但是，后来发现石蜡会很深地浸透到药包内部，因而使炸药钝化。尤其是，热的石蜡会引起硝酸铵晶形的变化，使装药变硬。所以，现在就不采用这种方法了，而是将药包壳在装药前浸石蜡。将制好的药包装入硬纸板箱中，整个箱再包上纸、涂上蜡。这样一箱通常有2～2.5公斤炸药。

有必要根据炸药的安全性来区别各种炸药，这样可避免造成严重的错误。波兰系采用不同颜色的包装来区分各种药包。

岩石炸药——红色

煤矿炸药——蓝色

许用炸药——奶油色
特许炸药——奶油色再加两条黑道和黑边
在苏联：
批准用于露天矿的炸药——白纸药包
批准用于无瓦斯和无煤尘矿中的炸药——红色
批准用于有瓦斯和煤尘矿中的岩石炸药——蓝色
批准用于有瓦斯和煤尘矿中的采煤炸药和岩石炸药——黄色
批准用于硫矿中的炸药——绿色。

§6-2 铵油炸药

曾经采用过各种方法把硝酸铵和燃料油在露天矿进行现场混合。有些方法是原始的，只是把燃料油直接加到装有硝酸铵的聚乙烯袋中，让混合物放置足够的时间，使硝酸铵被油浸泡，然后把此混合物倒入垂直的炮眼中。另一种方法是在炮眼中装入一定量的硝酸铵，再将已测定重量的燃料油用漏斗倒入炮眼中。这些方法虽不要求任何专门设备，但不能保证均匀和可靠的效果。有些使用部门还建立了制备铵油炸药的小工厂，把制出的铵油炸药装入多层纸袋或聚乙烯袋中，这样可以贮存起来，并在使用时用货车运到矿山或采石场。

铵油炸药的混合和包装设备及制造程序如下[2]：把干燥的、球状颗粒的硝酸铵倒入一金属板制的漏斗中，漏斗的大小约为 4 × 4 × 4 呎，带有一倾斜底和一个 5 吋的给料管，通过该管由一个用电动机驱动并经减速滑轮带动的螺钻把球粒硝酸铵送经第二个较小的仓，油则喷入仓内，油流是由手工操作阀控制的。在加油点不远处，螺钻把料卸到一斗式升降机中，混合物被提升到 5 × 5 × 5 呎大小的漏斗顶部，该漏斗顶部离地面高 10 呎左右。在漏斗底部，有四个由简单的滑阀关闭的填充管道，控制着混合物流入包装物中。混合物一般是用装过硝酸铵的多层纸袋包装，或用聚乙烯管包装。缝合、热密封和点接装置可用于炸药包装的封闭。

在某地的一个工厂里，曾发生过一次严重的燃烧爆炸事故。根据有些人[2]的看法，此事故表明早期由美国矿物局颁布的许多安全规程的重要性。简言之，凡炸药工厂和仓库的一切典型的安全规则在铵油炸药厂都应遵守，即一切起爆用品不能和硝酸铵或爆炸混合物贮放在一起；在任何工房严禁吸烟或明火；地板应经常打扫，以免积累硝酸铵、燃料油或爆炸混合物；在混合工房和包装工房内存放的铵油炸药数量不得超过一天的生产量；所有电气装置应符合安全规则，所有的开关控制器和电动机等都应安装在建筑物的外面。

美国和加拿大的一些露天矿制造出了一些生产铵油炸药的专用设备，有些设备将在以下说明[4]。

图 169 为美国某矿所用的铵油炸药的混合装置图。它可以给水平的、斜的、垂直的炮眼装填铵油炸药。将硝酸铵(45.4公斤)放入容器中，由计量槽输入燃料油(3.78升)。硝酸铵和燃料油用压缩空气（分别为 2.6 和 1.9 大气压）推动，在容器的下半部进行混合，混合后立即装入炮眼中。

另一种装置用于加拿大，可见图 170。它有一个装有多个供液体燃料油喷嘴的漏斗。硝酸铵通过筛（1）和在发散锥体（3）上的出口（2）进入混合室，在混合室中有四个

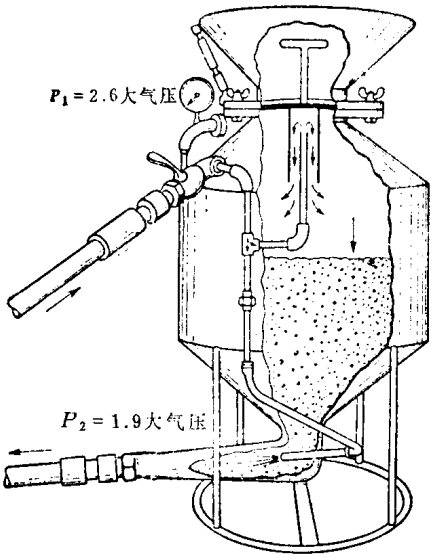


图169　美国某矿采用的铵油炸药的混合装置[4]

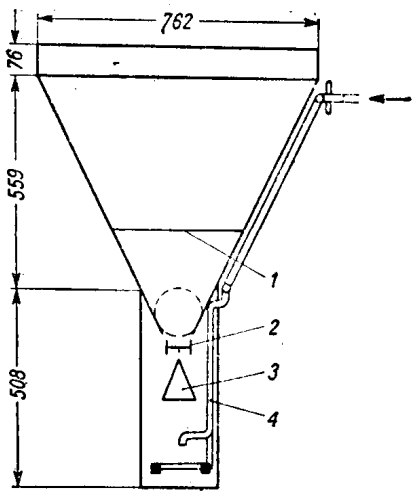


图170　加拿大用的铵油炸药的混合装置示意图[4]

喷嘴喷入液体燃料油（图中可看出其中的一个喷嘴（4））。液体自动保持均匀流入。

加拿大采用的另一种混合方法可见图171。硝酸铵通过碾磨机和筛（1），并用压缩空气通过不锈钢管送入混合工房。液体燃料油则由贮槽进入混合工房，并在一旋转料斗中进行混合。混合物被装入一专用卡车中（图172），卡车上装有一压缩机、螺旋运输机和一个给料阀。从卡车上直接用压缩空气将炸药装入炮眼。

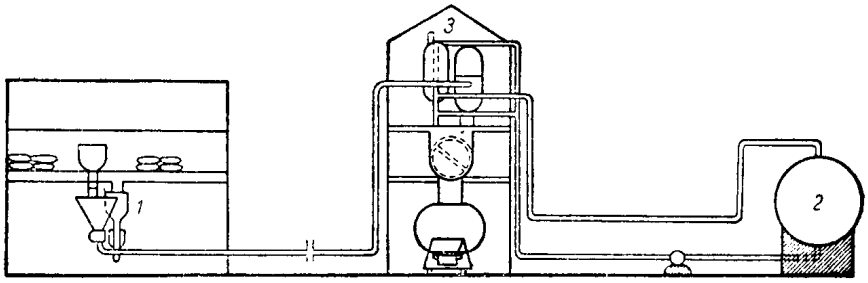


图171　加拿大的铵油炸药混合工房示意图[4]

1—硝酸铵室；2—燃料油贮槽；3—混合工房。

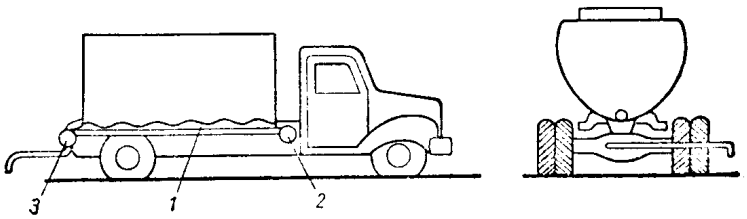


图172　运载铵油炸药的卡车[4]

1—螺旋运输机；2—提升装置；3—给料阀。

§6-3 代那买特的制造

6-3-1 原　　料

前面已叙述过制造硝化甘油、硝化乙二醇和硝化二乙二醇用的所需纯度的原料的制造方法以及代那买特胶棉的制造方法(参阅第Ⅰ卷)。所用氧化剂，如硝酸钠或硝酸钾已在黑药部分（272页）叙述过，而硝酸铵则在第Ⅱ卷330页叙述过。所用的其它组份应达到工业品的纯度要求。盐类则应经干燥和碾磨。

胶棉是代那买特中一个很重要的组份。每批胶棉在使用前应经检查。为此，应该将用于制造代那买特的硝化甘油或硝化甘油与硝化乙二醇的混合物来制造小量的爆胶样品。硝化纤维素是否适用于制造代那买特是通过所制出的凝胶的性能来判断的，特别是根据它的化学安定性，和在高温（40～50℃）下的稠度来判断的。制出的凝胶在该温度下不应渗出硝化甘油。

胶棉以湿态供给代那买特制造厂，其中水分含量可高至30～35%。尽管水的存在对制出的凝胶的均匀性有害，但有些工厂还是直接应用这种湿态的胶棉。大多数工厂把硝化纤维素干燥后再使用。

后面将要谈到(第436、484页)，硝化纤维素的干燥是危险的，因为干燥的硝化纤维素易被火花、摩擦或冲击所引燃。所以，干燥操作需要特别小心，并且通常是在围有安全墙的隔离工房内进行。一次干燥硝化纤维素的量不宜过多(100公斤以下)。在室内，用热水加热的散热器使温度保持在45～50℃，温度是在室外控制的。将湿的硝化纤维素以薄层(4～5毫米）铺在由小心接地的金属框拉伸着的金属丝网架上。若干燥的温度较低(如40℃)，并能避免太快的空气循环（如机械通风)时，也可使用铺有棉布的木框，否则，会在硝化纤维素上形成很高的静电荷。干燥约进行24小时，至含水量为1.2～2%时为止，因为完全干燥可能发生危险。干燥工序完成后，停止加热，打开干燥室，在冷却后将硝化纤维素卸出。

6-3-2 各成分的混合

代那买特的各成分与分开制备的胶棉的硝化甘油(或硝化甘油和硝化乙二醇的混合物)溶液相混合。各成分的干燥和碾磨属于准备工序。

1. 胶棉的溶解

用于制造代那买特的胶棉所得的溶液有很高的粘度。由于它溶解很慢，为不耽误生产，所以通常把溶解分两步进行，即初始溶解和混合。

以前，初始溶解是按以下方法进行的：硝化甘油在硬质橡胶盒或青铜盒中称量，再倒入木桶中，木桶用硬质橡胶或铅板衬里，可装25公斤硝化甘油。接着倒入胶棉，用手(戴橡皮手套）搅拌整个内容物，以得到尽可能均匀的物料。木桶内的物料可允许放置数小时(最后几批可放过夜)。在这段时间里，硝化纤维素溶解于硝化甘油中，使物料变得透明，但尚未均匀。只有采用搅拌器或捏和机才能得到均匀的溶液。

现在，初始溶解一般是在铜制的桶中进行，桶上带有热水夹套，使桶内温度保持在45～50℃。各桶中装有100公斤硝化甘油和硝化纤维素的混合物。用木桨搅拌内容物，再使

其静置 20～30 分钟。在此温度下，这段时间足以使硝化纤维素完全溶解。

2. 混合

胶棉溶液与代那买特各成分混合时，一般采用德雷斯（Drais）型立式捏和机（图173和174)。这类捏和机由搅拌器和备有热绝缘的垂直圆罐组成。搅拌器上装有使其升降的机构，驱动此机构的齿轮用密闭的套子保护，以防灰尘。德雷斯型捏和机带有二个或三个可

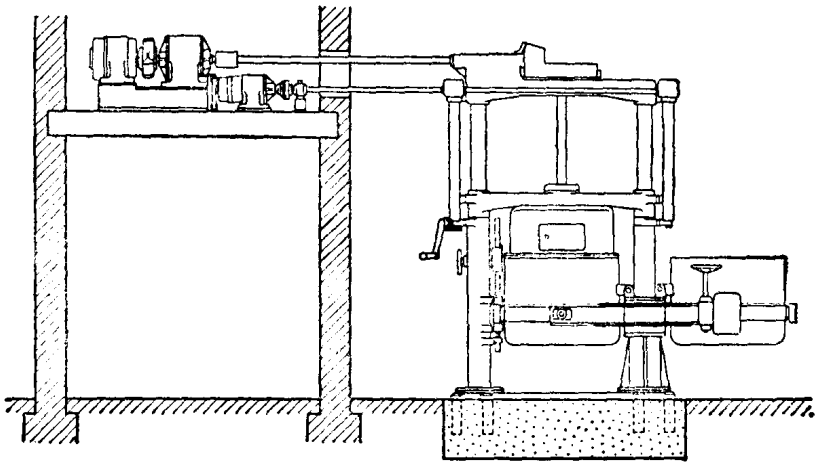


图173　带两个圆罐的德雷斯型捏和机示意图
(为安全起见，传动和开关装置在另一邻近的室内)

替换使用的圆罐（图 175)。

这些圆罐的容量为 300～450 升，可装 200～300 公斤代那买特。它们适用于胶棉的初始溶解（在一单独的室内),并适用于用手（戴橡皮手套）或用手动搅棒来混合胶棉与硝化甘油。初始溶解阶段后，把罐移至搅拌装置，再加入其它成分，并进行最后搅拌。由于一套搅拌机配有几个罐，所以能保持连续工作，并且即使初始溶解期过长也不会耽误生产。

沃纳-弗赖特勒型捏和机也可用于制造代那买特。这类捏和机广泛用于制造无烟药(图206)。但是，德雷斯型捏和机较优于沃纳-弗赖特勒型捏和机，前者在操作时更安全,因而更适用于混合那些对摩擦和冲击敏感的物料（如代那买特)。

立式捏和机操作时的安全注意事项如下：

① 在搅拌器与轴承间有摩擦的地方不得与爆炸物质接触；

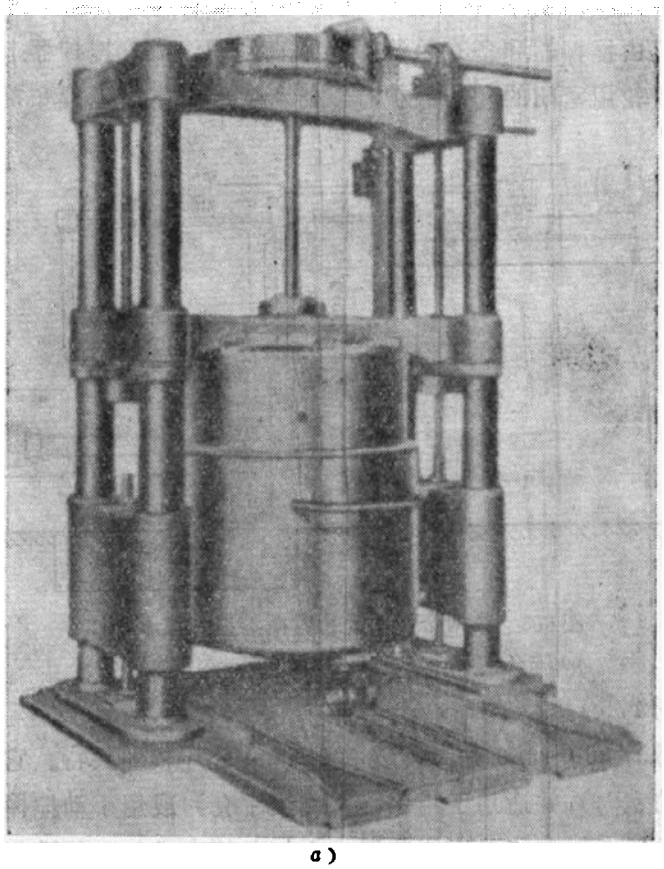
② 桨叶与搅拌桶的内壁之间的距离要比较大。

在沃纳-弗赖特勒型捏和机中，这个距离很小，如有硬的物件（如金属件、螺钉、螺母等）进入捏和机时，由于卡住而会发生爆炸。这种捏和机的容量为 50～200 公斤代那买特。

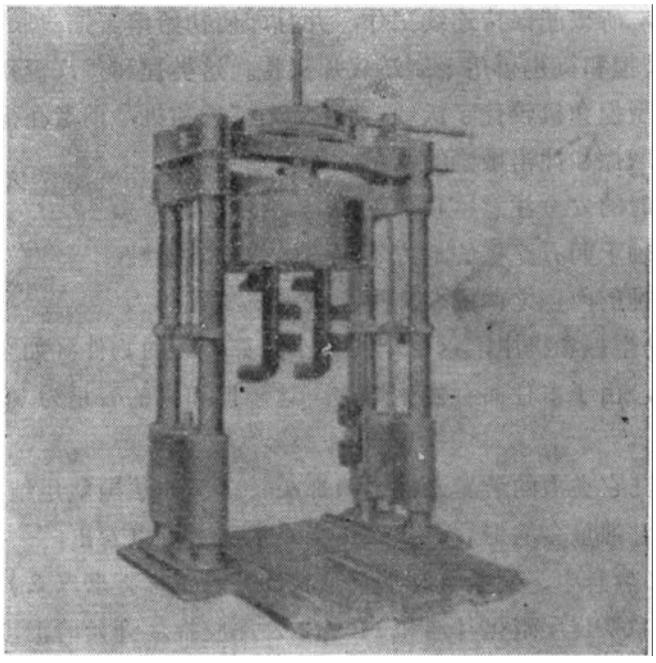
有些国家也使用其它类型的装置来混合代那买特。例如法国就用结构如图 176 所示的捏和机来制造含硝化甘油量多的爆胶和代那买特。从图中可以看出：一个用铅衬里的铜盆（1）位于钢板制的加热套中，铜盆可绕垂直轴转动。青铜搅拌器（2）可绕另一垂直轴转动。捏和机中可装 166 公斤硝化甘油和 11～12 公斤胶棉。开始时温度保持在15～20℃，然后上升到 45～50℃。

15分钟后，胶棉溶解，再加入其余成分（例如 24 公斤硝酸钾），搅拌后，将盆内的内容物冷却至20～25℃。

对混合代那买特，特别是那些含少量硝化甘油的代那买特，法国采用一种特别设计的木制轮碾机（图177）。桶（1）的底部有硬质橡胶板（2）。轮碾机的轮子也用硬质橡胶带（3）包覆。



a）



b）

图174　德雷斯型混合捏和机外观

a—搅拌器浸入罐中；b—搅拌器升起，罐已移除。

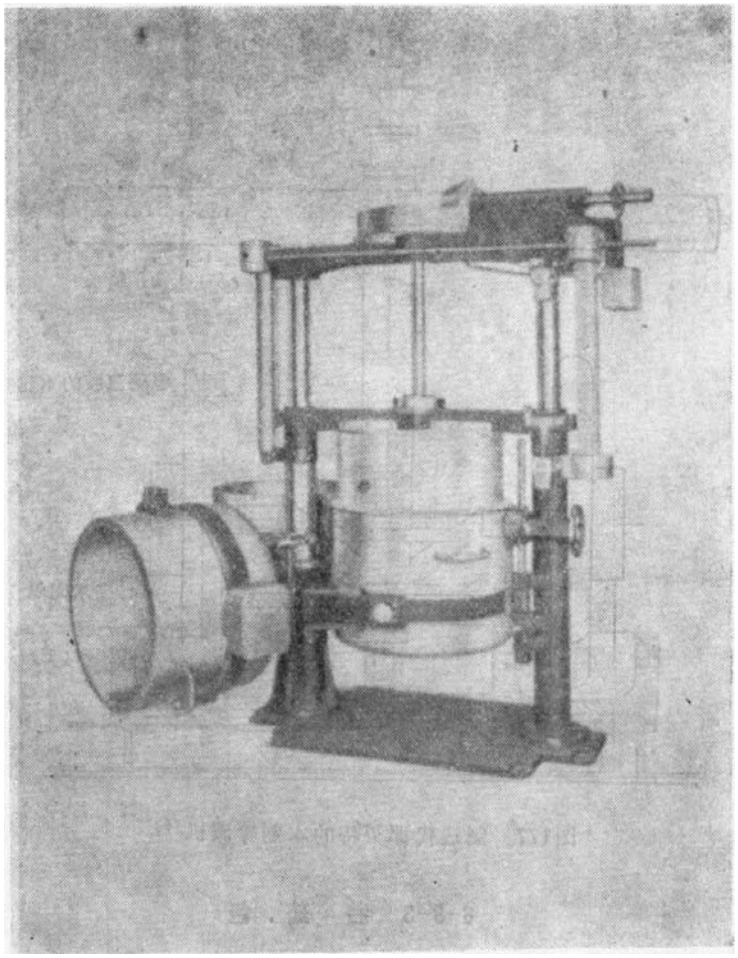


图175　带三个圆罐的德雷斯型混合捏和机

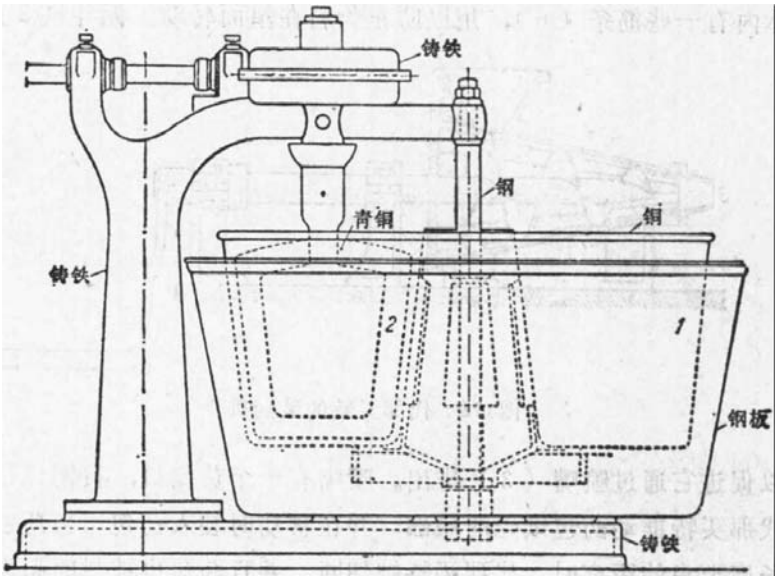


图176　法国制造爆胶和代那买特的捏和机[5]

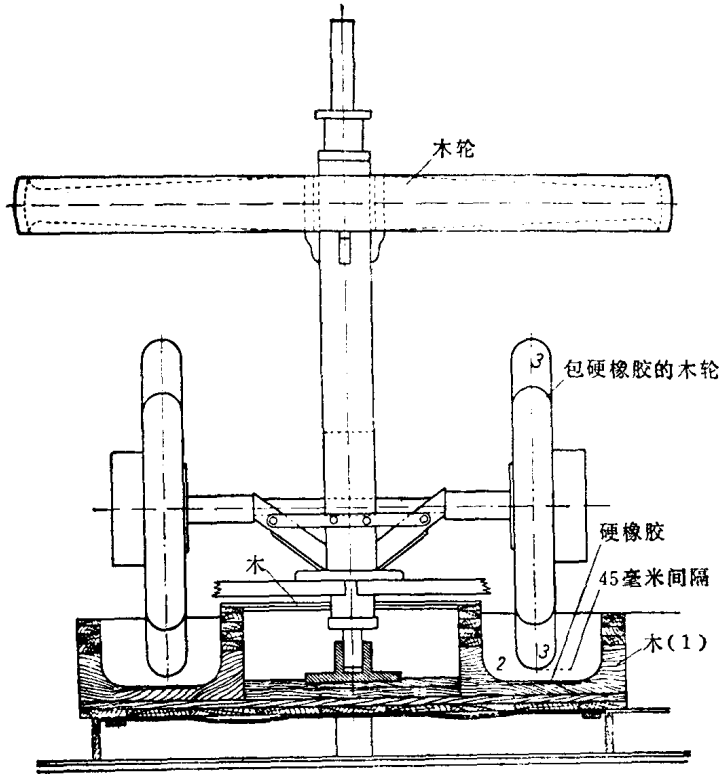


图177　制造代那买特的木制轮碾机[6]

6-3-3　装　药　包

从轮碾机中制得的代那买特用卡车运至一隔离工房内进行装药包。图178是一个最古老的、最简单的、用手工操作的装药包机。用手将具塑性状态的代那买特通过漏斗（2）装入圆锥体（1），再用手转动带有蜗杆（5）的驱动轴（4），使炸药经过喷嘴（3）推出。在圆锥体内有一些筋条（6），用以防止物料在里面转动。漏斗（2）中的物料可用

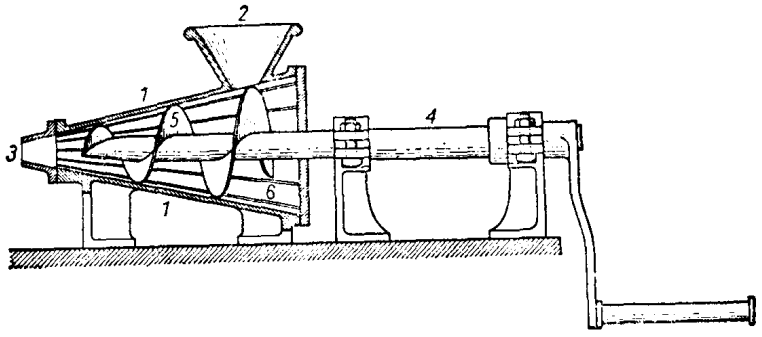


图178　代那买特的装药机[8]

一木栓加压以促进它通过喷嘴（3）排出。喷嘴有一个黄铜口，黄铜口带住药包纸壳。通过黄铜口的代那买特推动药包纸壳的底部，并在移动时装入药包。当药包纸壳向前移动至相当于装药长度要求的距离时，代那买特被切断，并且药包也被封闭起来。然后，在黄铜口上又带上一个新的药包纸壳，再重复操作。

也可以将代那买特挤压成长棒状，再在一盖有铜板或黄铜板的桌上，把它切成所需长度的药条，再把这些药条装入由石蜡纸制成的药包纸壳中。

上述设计的装药机中，由于圆锥体面积逐渐减小产生的压力会引起一些危险。压力的增加导致更大的摩擦，这样会使代那买特引爆。因此，在较好的设计中，蜗杆在其中转动的机体部分是圆筒形的。它可以装配几个黄铜口，因此一次可装几个药包。由于这样的装置较为安全，所以可以用电力传动。其中只有将代那买特装入漏斗和配合黄铜口是人工操作。

还有一些机械化装药包的高效率装药机。例如，美国采用的机器，由两个人操作，在8小时内能处理6800公斤代那买特。但是，机械化并不总是理想的，因为它可能增加危险性。

德国采用一种尼普曼（Niepmann）型的装药机用于装填代那买特药包[7]。它的操作情况见图179。炸药由漏斗（1）进入，通过蜗杆（2）推入导管（4）、（5），再用活塞（3）使炸药从导管中排出。运输器（9）把空纸壳载入旋转台（7）上的槽中，纸壳到达位置（8）时，从出口（6）挤压出来的塑性药剂顺利地进入纸壳中。再向前转动时，代那买特药棒被切断，已装好药的纸壳被送进倾斜的接受器（11）和（12）中。由于只有少数几个可动部件，所以，这种装药方法是相当安全的。此机器每小时能装出100克重的药包2400个。

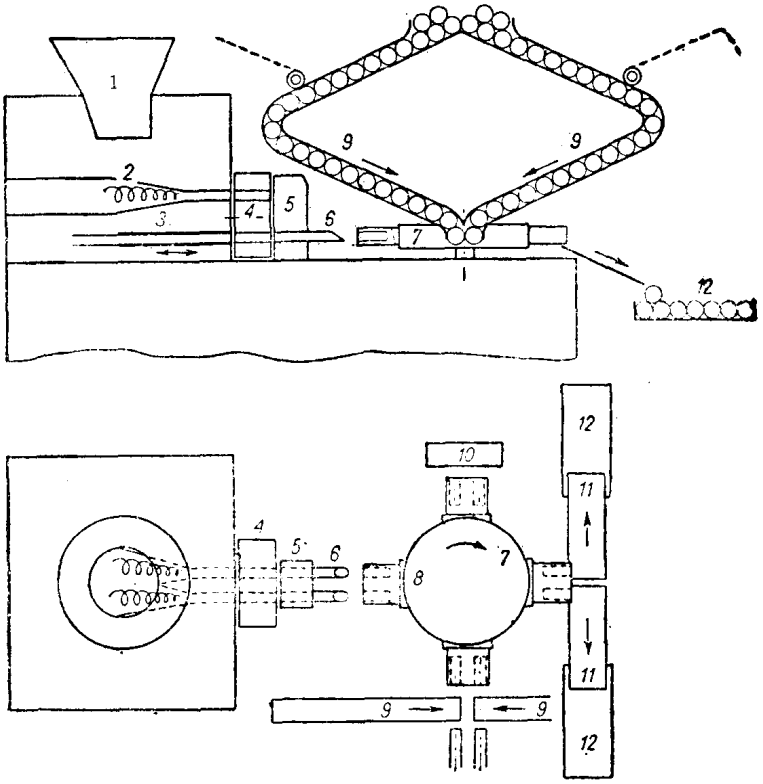


图179　尼普曼型代那买特装药机操作示意图

图180是美国一家近代的代那买特工厂的概观。

6-3-4　代那买特的解冻

含硝化甘油而不含硝化乙二醇的代那买特在低温下很容易冻结。温度在6 ℃以下就认

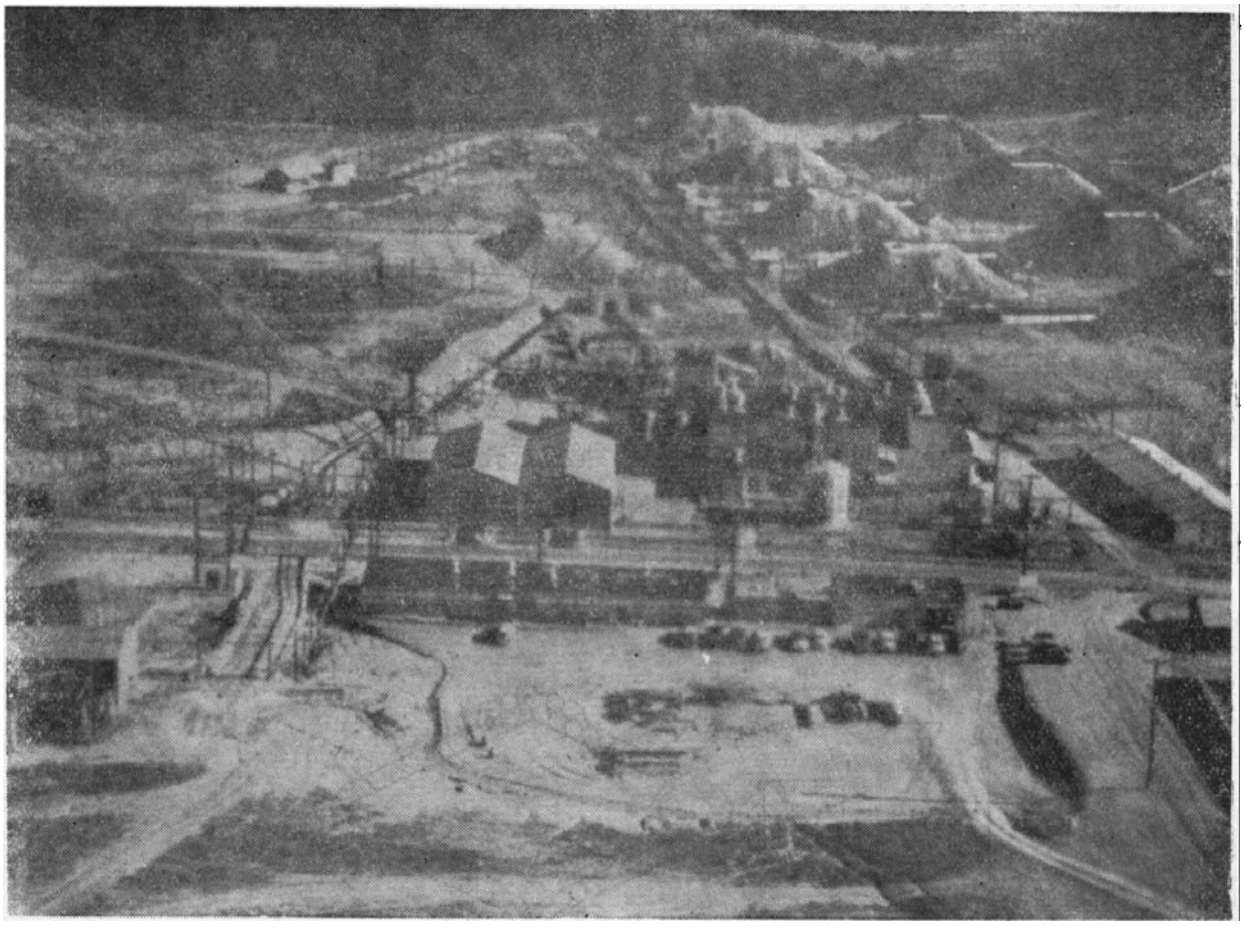


图180　美国一个近代的代那买特工厂概观

为是不适宜的，在 0 ℃以下就会使代那买特药包冻结。

虽然结晶的硝化甘油比液体硝化甘油的冲击感度小，而且爆速也低一些，但是硬的冻结药包操作起来不方便，因为难以插入雷管。当冻结的药包受热时，结晶的硝化甘油在熔化时会从凝胶中分离出来，并易流到药包的外面。这样，当硝化甘油漏到地板上，受到冲击或摩擦时，会发生危险。

在冻结的代那买特药包解冻时，曾发生过几起事故。法国的一个煤矿在1925年曾发生过1250公斤代那买特的着火和爆炸事故。法国爆炸物委员会[8]对此进行了调查：装有冻结代那买特的木箱放在蒸汽加热的热风器上，尽管室内解冻代那买特的温度没有超过21℃（根据记录温度计的指示），但代那买特在40小时加热后引起了着火。很有可能是由于过热而引起的。

该委员会提出了以下几项安全注意事项：

① 热风器温度应保持在100℃以下，最好用热水加热至50℃左右；

② 解冻室内的温度保持在30℃以下；

③ 代那买特解冻室的设计应使装有代那买特的箱子离开热水器（图181）。

虽然现在的代那买特含有硝化甘油和硝化乙二醇的混合物，它们比较不受低温的影响。但在严重的冰冻条件下，它们也会冻结，在解冻时仍应遵守上述安全事项。

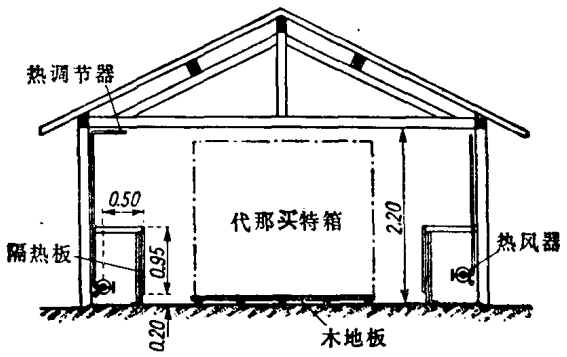


图181 代那买特解冻工房示意图

§6-4 氯酸盐和高氯酸盐炸药的制造

为了避免使用机械化混合装置而引起的危险，氯酸盐混合炸药的制造通常用原始的手工操作，或采用木制机器。

雪迭特型的氯酸盐炸药（223页，表61）是在一带双层底（用蒸汽加热）的搪瓷缸中制造的。先将有机组份（例如硝基化合物和蓖麻油、石蜡和凡士林等)混合并在80 ℃下熔化，然后加入很好粉碎的氯酸盐，同时用一木制搅棒不断地搅拌，待混合均匀后，将热的混合物卸倒铺有黄铜板的桌上，并用木辊辊压。物料在凝固后变脆，把它粉碎，再摩擦过筛，最后过筛的物料在筛出粉尘后进行分级，筛出的粉尘再循环加工。

如果这类炸药中含有液体有机物，在制造时可按上面提到过的方法，即在纸壳中装上氯酸盐，再把它们浸泡在液体物中。

迈德昂喀特就是用这种方法制造的，即用装药机（图168）把经过碾磨和干燥的氯酸钾装入纸壳中。纸壳可用未上胶的吸水纸，或用普通的多孔纸制造。装好氯酸盐的药包（重90克，直径30毫米）送到另一房间，用煤油饱和。这里，煤油从一可移动的贮槽中用机械方法输送到放置在桌上的沟槽中。把氯酸盐药包放入沟槽中，每几分钟转动一次，以便使每个药包能均匀地饱和。半小时后，药包已被液体物充分饱和，再把它们从沟槽中取出，放在用羊皮纸做的容器中。

精细地碾磨氯酸钾是制造氯酸盐炸药中的一个很重要的因素。对碾磨氯酸盐的安全性问题有不同的意见。在德国，氯酸盐的碾磨也像硝酸铵一样，是在普通的破碎机型的碾磨机中进行的。但是，这道工序的一个先决条件是要高纯度的氯酸盐（不能有微量的可燃物质，特别是有机物)；碾磨不纯的氯酸盐是非常危险的。法国用木制轮碾机碾磨氯酸盐，与制造代那买特的轮碾机相似（图177)。

在制造氯酸盐炸药时，遵守安全规则具有很重要的意义：例如，原材料要有尽可能高的纯度；要除去沉积在器具、衣物等上的一切氯酸盐粉尘。工人穿的鞋应是木制鞋底的，因为鞋底上的钉子经常会引起事故，室内的地板应用油毡或氧化镁水泥覆盖。

高氯酸盐炸药的制造也差不多，但是由于高氯酸盐的冲击感度较低，有些工序，如混合，可在德雷斯型捏和机(图173～175)中或甚至在沃纳-弗赖特勒型捏和机(图206～208)中进行。

§6-5 煤矿用爆破筒

在煤矿中使用许用炸药的危险性促使人们不断努力来改进煤矿中爆破的安全性，所用的方法，即采用二氧化碳爆破筒、水蒸汽爆破筒和压气爆破筒的爆破方法。二氧化碳爆破筒和水蒸汽爆破筒的作用方式和炸药相类似。

6-5-1 二氧化碳爆破筒

二氧化碳爆破筒为钢制筒体（图182），内装液化或固化气体和烟火剂。燃烧时，烟火剂放出大量的热，使液体或固体转变成足以摧毁炮眼壁的高压气体。二氧化碳爆破筒是在1920年由美国发明的，并于1928年由美国矿物局批准使用[10]。

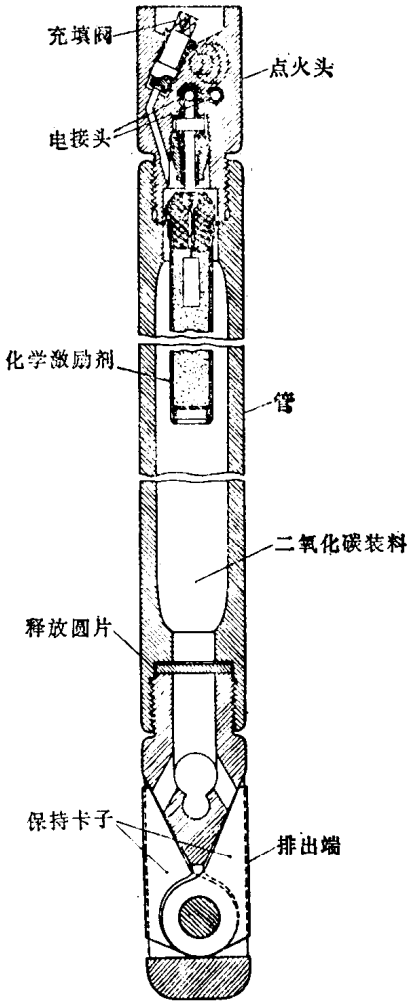


图182 二氧化碳爆破筒[9]

在二氧化碳爆破筒的装药中，液体二氧化碳是提供气压的成分。烟火剂装药是能够放出大量热的氯酸盐混合物，可以是氯酸钾、木炭粉和铝粉的混合物或是10%萘和90%氯酸钾的混合物。它们用电雷管点火，反应按以下方程进行：

$$C_{10}H_8+8KClO_3\longrightarrow 10CO_2+4H_2O$$
$$+8KCl+471\text{ 千卡}$$

英国采用一种较安全的混合物[11]，其组成如下：

高氯酸钾	85%
石棉	1.5%
硝基甲苯	4.5%
煤油	8.5%
蓖麻油	0.5%

或是：

高氯酸钾	84%
酚醛树脂	16%

由于反应热，二氧化碳很快蒸发，产生了高压（700～2000大气压），摧毁了起封闭作用的钢盘。在理论上，压力可以上升到4000～5000大气压。因为钢筒没被毁坏，故可以再用。由于二氧化碳爆破筒的成本高，所以几乎不再使用。

6-5-2 水蒸汽爆破筒

水蒸汽爆破筒（图183）中装有通常是56%亚硝酸钠和44%氯化铵的混合物，并装有类似烟火剂的能用电点火的火帽药剂。火帽药剂的燃烧热使亚硝酸钠和氯化铵的混合物按以下方程进行反应：

$$NaNO_2+NH_4Cl\longrightarrow NaCl+2H_2O+N_2$$

另一种可能的反应是：

$$NaNO_2+NH_4Cl\longrightarrow NH_3+HCl$$
$$NaNO_2+HCl\longrightarrow NaCl+HONO$$
$$HONO+NH_3\longrightarrow N_2+2H_2O$$

所产生的氮气和水蒸汽的压力剪断了释放圆片，气体就释放入炮眼中。

此反应可能在中间阶段停止，实际上，在反应产物中通常可检定出氨。

在理论上，反应发生于1300℃。实际上由于药筒的热容量高，药筒内的温度仅略高于800℃。

在某些情况下，由于温度可能升得太高，因而可能引起矿内甲烷着火（特别是药筒装配时有毛病，没有装上封闭装药用的释放圆片时），故有时系采用硝酸铵和有机可燃物及水合盐的混合物。这种混合物在大气压下不能进行自身反应，但当由硝酸胍和碱金属的过硫酸盐组成的起爆剂燃烧引起压力升高时，这种混合物会在药筒内分解。起爆剂用烟火剂点火，而烟火剂则用电点火。

1953年左右，美国介绍了一种改进的水蒸汽爆破装置，它叫做Chemechol。在此装置中，供起爆剂用的电雷管不受杂散电流点火的影响。用这种方法，压力可达到18000～22000磅/吋^2（1200～1500公斤/厘米^2）。但是主要由于成本高而不采用。

亚硝酸钠和氯化铵的混合物会随时间分解成不稳定的亚硝酸铵。水分和酸的存在促进了亚硝酸钠和氯化铵混合物的分解。但碱性反应与不存在水分时会使这一物系稳定。实验表明，实际上在混合物中加入2%碳酸钠可使这种混合物很安定。也可使用碳酸铵或氧化镁代替碳酸钠。

加2%碳酸钠稳定剂的水蒸汽爆破筒药剂的热化学数据如表160[12]。

水蒸汽爆破筒药剂完全反应后的产物组成如下：

NaCl	46.7%
N_2	22.4%
H_2O	28.8%
Na_2CO_3	2.1%

产生气体的总量占全部产物量的51.2%（以重量计）。

水蒸汽爆破筒药剂可用产生热的导火索、电热丝或黑药点火器把它引燃，也可用黑药

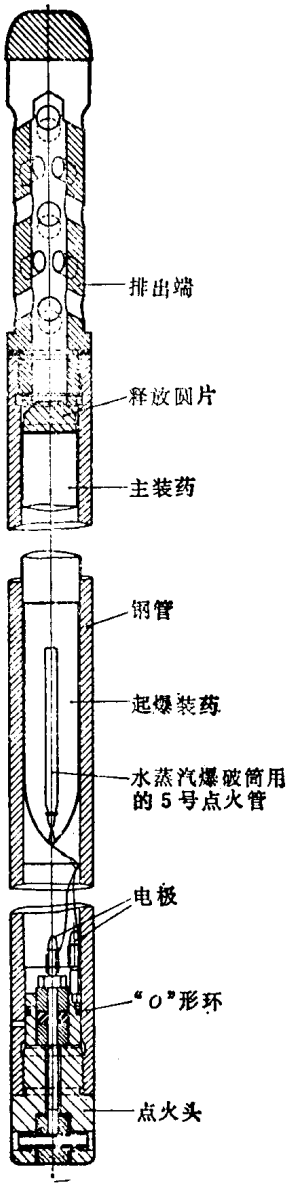


图183 水蒸汽爆破筒[9]

表 160

水的状态	条件	25℃时的反应热（千卡/公斤）	反应温度（℃）	气体容积(升/公斤)
蒸汽	恒压	420	1120	537
液态	恒压	589	1120	
蒸汽	恒压	435	1310	537
液态	恒压	594	1310	

起爆。往此药剂内加入数滴酸，在一定诱导期后，可产生自身反应。诱导期是由酸溶液的性质和浓度以及水蒸汽爆破筒药剂中碱性安定剂的量来决定的。

浓盐酸引起亚硝酸钠剧烈反应，此反应部分是“水蒸汽爆破筒反应”，部分是放出NO的反应[12]。

$$3NaNO_2+3HCl\longrightarrow 3NaCl+HNO_3+2NO+H_2O \quad (1)$$

$$3NaNO_2+2HCl+NH_4Cl\longrightarrow 3NaCl+NH_4NO_3+2NO+H_2O \quad (2)$$

无论是盐酸或硝酸都不能在用碳酸钠或氧化镁稳定的药剂中引起自身反应。这可能是由于生成的反应物过快地破坏这些酸的缘故。

曾有人提出一种用2%碳酸钠稳定的水蒸汽爆破筒药剂的点燃方法：往药剂中加入0.2厘米^{3}的50%的铬酸溶液。

无论二氧化碳爆破筒或水蒸汽爆破筒，在被允许在煤矿中使用以前，都应经过试验，因为这些装置的基本组成是一些性质与炸药相似的混合物。有毛病的装置（如缺少释放圆片），可能使热气体与甲烷-空气混合物或煤尘接触。

二氧化碳爆破筒和水蒸汽爆破筒的最大优点是它们对甲烷和煤尘的安全性。采用它们时，也能得到大块的煤。但是与炸药相比，用二氧化碳爆破筒和水蒸汽爆破筒来爆破的成本较高。

在第二次世界大战前，苏联[13]提出过另一种爆破筒，它是用水代替二氧化碳的改进的二氧化碳爆破筒。水的临界温度（374°C）和总蒸发热比二氧化碳的临界温度（31°C）和蒸发热高得多。因此，水需要由燃烧药剂提供的热量也要高得多，这就造成了某种困难，所以这种含水的爆破筒看来是不实用的。

也有人[14]提出用易于离解成气体产物的盐来代替二氧化碳。

6-5-3 压气爆破筒

压气爆破筒装药的运用是根据完全不同的原理。把一个一端封闭，另一端与空气压缩机相连的钢筒插入炮眼中，输入高达700大气压的压缩空气，当其达到所需压力时，封闭装药的释放圆片被冲开，因而排出空气并冲击炮眼。

美国在三十年代早期已把压气爆破筒引入矿用。

到1938年，这种方法有所改进[9]，改进后的装置称为Armstrong压气爆破筒。在该系统中，空气被压缩到800公斤/厘米^2，并通过放气阀送入空气；高压空气冲破释放圆片并爆破炮眼。

压气爆破筒对甲烷和煤尘很安全。特别是改进了释放圆片，即装上了一个塑料塞子以封住装药时，其安全性更能提高。

压气爆破筒在美国广泛应用。英国、法国、美国和波兰在瓦斯多的煤矿中都曾使用过Armstrong压气爆破筒。

参 考 文 献

1. L. MÉDARD and A. LE ROUX, *Mém. poudres* **34**, 195 (1952).
2. According to R. W. VAN DOLAH and J. S. MALESKY, U.S. Bureau of Mines Report of Investigation 6015 (1962).
3. U.S. Bureau of Mines Information Circulars 7988 (1960) and 8179 (1963).
4. L. I. BARON, G. P. DEMIDYUK and N. F. ADRYANOV, in *Vzryvnoye delo*, No. 45/2 (*Novoye v teorii i praktike vzryvnykh rabot*), ed. L. N. MARCHENKO, Gosgortekhizdat, Moskva, 1960.
5. L. VENNIN, E. BURLOT and H. LÉCORCHÉ, *Les Poudres et Explosifs*, Béranger, Paris–Liège, 1932.
6. O. GUTTMANN, *Die Industrie der Explosivstoffe*, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1895.
7. BIOS Final Report 833, Investigation of German Commercial Explosives Industry.
8. Commission des Substances Explosives, *Ann. mines* **9** (1927).
9. J. TAYLOR and P. F. GAY, *British Coal Mining Explosives*, Newnes, London, 1958.
10. U.S. Bureau of Mines Report of Investigation 2947 (1929).
11. W. PAYMAN, *Iron Coal Trans. Rev.* **121**, 448 (1930).
12. J. TAYLOR, *Solid Propellants and Exothermic Compositions*, Newnes, London, 1959.
13. According to V. A. ASSONOV, *Svoistva i tekhnologya vzryvchatykh materyalov*, ONTI, Moskva–Leningrad, 1938.
14. G. N. PODBELSKII, *Ugol* No. 3 (1948).

第七章 无 烟 药

§7-1 发 展 简 史

在发现用硝酸处理纤维素，能使纤维素转变成可燃物质的几年以后，就产生了用硝化纤维素作为发射药来代替黑火药的想法。一些研究者实验[1,2]，都证明了硝化纤维素的能量高。人们发现硝化纤维素装药给予弹丸的侵彻效应● 与三倍的黑火药装药相同。

利用这种性质的主要困难在于寻找制造硝化纤维素的方法。直到以后大规模地制造了硝化纤维素[3]，发射药才用于奥地利的火炮。但是，很快就证明这种方法是不能令人满意的，原因是所得的结果多变，以及发射药在点燃时产生的压力过大，因而在很多情况下使火炮损坏或甚至炸毁。

人们曾证实了下述的早期发现：在密闭空间内硝化纤维素燃烧得非常快，要比黑火药快得多。由于只靠物理方法（例如压缩硝化纤维素来增大它的密度）来降低燃速是困难的，因此，人们试图用加入“钝感剂”（例如胶、蜡、脂肪等）的方法来降低燃速。

某研究者[4]用如下的方法制得的火药获得了部分的成效：将切成 1～2 毫米颗粒的木材在氢氧化钠溶液中煮沸，再用次氯酸钙进行漂白精制，然后将其用硝硫混酸硝化，硝化产物在碳酸钠溶液中煮沸以使其安定，随后将产物干燥并用硝酸钾或硝酸钡溶液浸渍。再行干燥后，将药粒置于含石蜡的转鼓中打光，则形成如下成分的火药：

硝化纤维素和硝化半纤维素	50%
未硝化的木浆	13%
硝酸钾和硝酸钡	33%
石蜡	4%

然而，这种药用于军用步枪，燃烧仍嫌过快，但发现它适用于鸟枪中，这是在某些国家（主要是英国）用作猎枪药〔舒尔采（Schultze）型火药〕的前身。

几年后，发现将硝化纤维素溶解在有机溶剂（例如丙酮、醋酸乙酯和醇醚混合物）中，当溶剂蒸发后，留下一层非常致密的透明薄膜，该薄膜的燃烧比硝化纤维素本身的燃烧慢[5]。

一些研究者企图利用这一性质。于是某研究者[6]对舒尔采药进行了改良：他将硝化的木材颗粒浸到醚醇混合溶剂中，然后用黑火药掺合，以防止其结块，并用这种炸药层将其包覆，或将粘的药粒压成较大的立方体。尽管使用这种火药（要求的装药尺寸是黑火药的一半）所获得的结果是令人鼓舞的，但是，奥地利当局仍然禁止制造这种火药，理由是有关工厂侵犯了他们的黑火药专利权。

此后，用溶剂由硝化纤维素制造粒状药的方法的专利很多[7,8,9]。但是，这些方法除了在个别地方[10]短期采用过外，没有一个有实用价值。文献〔10〕所用的方法系将碳化的纤维

● 指硝化纤维素作为弹内炸药的猛炸药用时。——译者注

素略于硝化，将这样制得的硝化纤维素安定处理后用醋酸乙酯进行饱和，直至生成胶化物质为止。干燥后，在造粒机中粉碎该角状物质，再将这样获得的药粒进行筛选。显然，这样的制造方法实际上与制造黑火药的方法相同。

用上述方法制得的火药在德国曾以 RCP(Rottweil Cellulose Pulver) 的名字使用了一段时间。这种药的最大缺点是药粒形状不规则，这使得它不能像约在同一时期由维也里(Vieille)[11]所发明的无烟药那样均匀地燃烧。

维也里在系统研究的基础上改进了他所发明的火药。1879年，他开始在测压弹中对炸药的燃烧进行研究。

在研究黑火药燃烧的过程中，维也里发现，当黑火药的比重约为 1.80 或 1.80 以上时(第 271 页)，它能发生平行层燃烧。1882～1884年，维也里进一步采用硝化纤维素作试验，测定了其在不同密度时的性能。由于发现仅仅用压缩的方法不能得到比重高的硝化纤维素，因此维也里采用了增大硝化纤维素比重（即用各种溶剂来处理）的方法。他将药团制成薄片，这些薄片干燥后的比重颇高（约 1.65)。通过在测压弹中进行的实验，维也里证明了这种新药片系按平行层燃烧，还证明该性质使火药燃烧的时间取决于药片的最小尺寸，即取决于药片的厚度。因此，改变药片厚度，可以控制药片的总燃烧时间，因而可以在测压弹中，测定药的“锐度系数”

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{max}$$

式中，p 是火药燃烧产生的压力，t 是燃烧时间，它们均可在测压弹中测得。因此，把适当锐度的无烟药调整到合于武器的给定口径锐度，可以很容易地标准化。

过后不久（1885 年)，在法国以 B 火药（Poudre B）的名字采用了维也里火药。在制造这种火药时，维也里使用了两种类型的硝化纤维素：能溶于醇醚混合物，因而可生成药团的胶棉 CP_2(第 Ⅱ 卷第 274 页)；不溶于醇醚混合物而以未变的纤维状加到药料中的强棉● CP_1。

在俄国，门捷列夫[12]研制出了用仲棉〔即溶于醇醚混合物中的含氮量相当高的(12.5% N)硝化纤维素〕制造无烟药的方法。1892 年，该无烟药开始用于海军炮。很快，美国把这种类型的硝化纤维素无烟药用于军事中，从此，硝化纤维素无烟药被称为“单基药”。

第二类无烟药——巴里斯太药，是诺贝尔[13]在 1888 年发明的，他利用了硝化甘油能溶解硝化纤维素的性质，因而，可用不挥发的爆炸性溶剂——硝化甘油，来代替挥发的无爆炸性溶剂（以前无烟药中的醇醚溶剂)。采用的硝化纤维素与硝化甘油之比为 45:55，此硝化甘油的量相当小，故难以溶解硝化纤维素。然而另外二个研究者[14]采用丙酮制造硝化甘油无烟药获得了成功。这种溶剂是硝化纤维素和硝化甘油两种活性组份的溶剂。用此方法制得的英国柯达药一直没有在英联邦以外使用过。由硝化纤维素、硝化甘油和醇醚混合溶剂制成的无烟药只获得暂时的成就。因为使用任何一种溶剂都是有困难的，而且在制造中都有缺点，因此从巴里斯太药导出的，不含挥发性溶剂的硝化甘油无烟药引起了人们的

● 这里原文中的Cotton CP_1与前文中的gun cotton CP_1是相同的，故译作强棉CP_1。——译者注

更大兴趣。

为了降低硝化甘油的含量，人们对不含挥发性溶剂的硝化甘油无烟药进行了改良。通过选择合适的硝化纤维素，和加入一种叫做“中定剂”(按英国的命名法为“卡巴买特”)型的不挥发性溶剂（胶化剂）[15]，从1912年起（第490页）制造出了一种新型的硝化甘油无烟药——RP-12或RPC-12。因为这种无烟药的生产比硝化纤维素无烟药快得多，因此它在第一次世界大战期间，得到了广泛应用。

第一次世界大战期间，无烟药的消耗量很大，使硝化甘油供不应求。在俄国和德国，人们企图用芳香族硝基化合物〔例如DNT或“液体TNT”(一种DNT和含异构体的TNT的油状混合物)〕来代替部分硝化甘油。这种无烟药有某些优点：同硝化甘油相比，硝基化合物生产的无烟药爆温较低，因此产生的烧蚀和炮口焰都要小。含硝基化合物与硝化甘油的无烟药，后来为苏联所采用。

企图用硝化乙二醇部分或全部地代替硝化甘油的尝试成就很小，原因是由于硝化乙二醇蒸气压高，挥发性大，因而降低了它的弹道稳定性（弹道性能随硝化乙二醇的挥发而改变)。以后，试用了一缩二乙二醇二硝酸酯（硝化二乙二醇DGDN)，并证明它比硝化甘油具有更大的优点。用硝化甘油时，如果硝化甘油和硝化纤维素的比例不低于60:40时，则可使硝化纤维素良好胶化，而用硝化二乙二醇时，这个比例可以低得多，即20～45份硝化二乙二醇对80～55份硝化纤维素即可，这是因为硝化二乙二醇和硝化甘油相比，是硝化纤维素的较好溶剂。这不仅有利于制造，同时使生成的胶化物料更为均匀。在无烟药的成分中，还可以进行各种改变，例如增加硝化纤维素的含量，或加入不溶性组份用以消焰。

不含硝化甘油的无溶剂火药的爆热低，因而在炮膛中产生的烧蚀性小。

有人[16]曾报导过关于爆热对炮管烧蚀影响的下列数据：对于不含溶剂和爆热为950千卡/公斤的硝化甘油无烟药，炮管能经受1700发炮弹，而对于爆热为820千卡/公斤的类似无烟药，炮管能经受3500发炮弹。即无烟药的热值下降130千卡/公斤，使炮管寿命增加了一倍。

进一步降低硝化甘油无烟药的热值证明是不可能的。但是用硝化二乙二醇代替硝化甘油，得到了爆热为690千卡/公斤的无烟药，这大大延长了炮管的寿命，即能经受15000～17000发炮弹。

硝化甘油无烟药或硝化二乙二醇无烟药在美国都称作“双基药”。

人们进一步的研究导致了无焰火药的发明。在各国都进行了一些实验，其中包括在硝化纤维素无烟药中加入芳香族硝基化合物，和在硝化甘油无烟药中加入钾盐。加入2% K_2SO_4的硝化二乙二醇无烟药，产生的炮口焰很小。第二次世界大战期间，在德国和英国，人们习惯于在硝化二乙二醇无烟药中加入大量硝基胍，这在德国叫作“顾多”(Gudol)火药。

改良硝化二乙二醇无烟药的其他努力，是引进诸如太安和黑索金这样的物质。加入这两种物质，都获得了高热值无烟药。这些无烟药的制造没有超出中型试验的范围。

§7-2 无烟药的性质

7-2-1 物理性质

虽然硝化纤维素本身的比重是1.66，但一般用醇醚混合物作溶剂的半胶态硝化纤维素无烟药的比重为1.54～1.63，这表明这种无烟药有一定的疏松性。孔隙中充有空气，或填有微量残留溶剂。有人[17]计算得出，100克片状硝化纤维素枪用无烟药含空气4～8厘米^3。

完全或几乎完全胶态的硝化甘油无烟药，疏松性不大，因此它比硝化纤维素无烟药点火困难，需要较强的点火药。

无烟药的假密度取决于药粒的大小和形状。将药粒打光和用石墨包覆可以得到适当高的假密度。假密度值决定了药筒或药室所能装填的无烟药量。通常，为了充分利用药筒或药室的容积，假密度应尽量提高。例如，把无烟药的假密度从0.770提高到0.830，步枪的装药量便从2.65克增加到3.2克，这也就提高了枪弹的初速和射程。

有时，也会发生无烟药的假密度太大的情况，这时，如果装药量是一定，则相当一部分的药室或药筒空间是空的。这可能造成点火不可靠，燃烧也不均匀。例如有人计算得出，假密度为0.850的无烟药，每22000发有0.07%不发火，1.2%发火慢，而假密度为0.820的无烟药没有这种缺点。

半胶态的硝化纤维素无烟药有一定程度的吸湿性，它在以水蒸汽饱和的大气中，吸湿量可达2.0～2.5%(硝化纤维素的这种吸湿性在第Ⅱ卷第211页中已作了详细的讨论)。胶态的硝化甘油无烟药基本上无吸湿性，这是因为在后一种无烟药中的硝化纤维素，呈吸湿性低的胶态。使用象DNT这样的胶化剂代替硝化甘油，硝化纤维素无烟药的吸湿性下降，美国把这些无烟药叫作NH-无烟药（不吸湿无烟药）。

7-2-2 爆炸性质

1. 分解产物

无烟药的分解产物和它的组份（例如硝化纤维素或含有硝化甘油或硝化二乙二醇的硝化纤维素）分解所生成的分解产物类似。

硝化纤维素无烟药中，爆炸分解的主要产物是易燃气体（CO和H_2）及CO_2、H_2O、N_2。在硝化甘油无烟药中，气体的平均组成与上类似，但由于硝化甘油无烟药的氧平衡较高，故完全燃烧产物（CO_2和H_2O）的量较多。无烟药的分解产物中，还发现有少量甲烷，有时还有氰化氢或碳。

甲烷是由下列反应式生成的：

$$CO+3H_2 \rightleftharpoons CH_4+H_2O+57.8\text{千卡}$$

此反应是放热反应，因此当气体冷却时，平衡向右移动。

无烟药分解产物的组成随许多因素而改变，其中最重要的因素是药室和炮膛中的压力，而压力又主要取决于装填密度。因此由相同无烟药所得的分解产物随装填密度而发生变化(表161)：装填密度增加，CO_2和CH_4的量增加，而CO和H_2的量减少。

表161　无烟药分解产物的数量与装填密度的关系

密　度（克/厘米³）	压　力（公斤/厘米²）	CO_2	CO	CH_4	H_2	N_2	H_2O
0.1	730	9.6	44.8	0.7	20.7	10.3	13.9
0.3	3200	16.4	38.4	5.5	13.2	13.3	13.2

由于温度和压力随弹丸沿炮膛的运动而大大下降，因此，给定的无烟药的分解产物在距离炮口的不同距离处也是不同的。有人[17]报导了德国M/88步枪药的这方面的数值如下（表162）。

表　162

弹底行程（毫米）	气体温度（℃）	压力（公斤/厘米²）
200	1426	1385
300	1202	834
400	1060	577
500	965	434
600	877	339
693（枪口）	818	280

除了上面的反应外，也产生下列解离反应：

$$2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2 - 135.2 \text{ 千卡}$$

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2 - 115.6 \text{ 千卡}$$

这里，温度的升高有利于平衡向右移动，而压力的增大使平衡向左移动。

文献[18]指出，压力的影响比温度的影响更大，因此，随着弹丸向炮口移动，CO_2的含量增加，而CO的含量下降。在沿炮膛的不同部位处，CO_2和CO之比的变化如表163所示。

表　163

弹丸行程（厘米）	18	28	50	70
$\frac{CO_2}{CO}$	0.298	0.324	0.362	0.393

在炮膛内进行的反应中，下列反应是值得注意的：

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

这是放热反应，当温度升高时，平衡向左移动（表164）。

在无烟药的组份中以硝酸酯基形式存在的氮，在反应的最后产物中几乎完全变成了分子氮（N_2），但少量氮仍以氧化氮的形式存在，无烟药在低压下燃烧时尤其是这样。有时，炮口气体含氨，这很容易由气味觉察出来。氨是由下列反应生成的：

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 22.0 \text{ 千卡}$$

此反应是当气体冷却而压力仍很高时进行的，发射药气体中存在的铁颗粒能催化此反应。

图184表明了硝化甘油无烟药和硝化纤维素无烟药的装填密度对爆炸产物中CO_2、CO、H_2和CH_4量的影响[19]。

硝化甘油无烟药（柯达药）的较完全氧化产物的量较高。

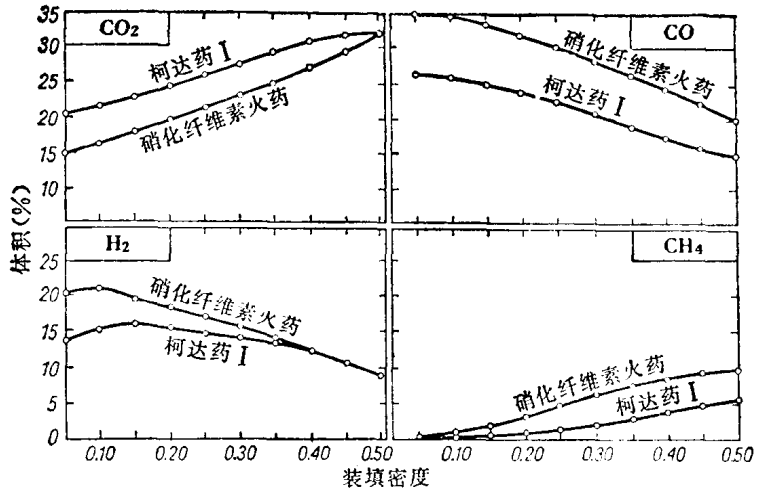


图184 柯达药和硝化纤维素无烟药的爆炸产物中CO_2、CO、H_2和CH_4的量与装填密度的关系[17]

打开炮闩后，气体可能通过炮尾从炮管逸出。如果炮尾位于有限的空间中(海军炮塔、混凝土碉堡、坦克等)，则这些气体可能使火炮部队中毒。因此，用气流来除去它们是必需的。由于炮尾焰引起的危险也与此类似。

表 164

温度(℃)	$K=\frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}$
1600	4.24
1405	3.48
1086	2.04
886	1.19
686	0.52

有人[20]检定了在密闭空间(模拟海军炮塔)中燃烧无烟药所得到的产物。32公斤无烟药点火后10秒钟内，在试验容器中(容积约25米^3)所检定出的气体组成是：

NO	1%
NO_2	7%
CO_2	17%
CO	28%
H_2	8%
CH_4	2%
N_2	37%

经20秒钟，无烟药燃完后，向容器里引入新鲜空气。灼热的燃烧产物与空气混合后再一次爆炸。第二次爆炸后所测定的产物组成是：

NO_2	1%
CO_2	8%
CO	9%
O_2	12%
N_2	67%

由于NO_2和CO的存在，故气态产物对实验动物的毒性很大。

2. 爆热、比容和爆温

爆热主要取决于无烟药的组成（例如在硝化纤维素无烟药中，取决于硝化纤维素的含氮量；在硝化甘油无烟药中，取决于硝化甘油的含量）。

无烟药组成（特别是硝化甘油的含量）对气体体积、爆热和爆温的影响可由表 165 中的数值和图 185 中的曲线予以说明（表 165 与图 185 系根据同一研究者的不同的实验数据得出）[17]。

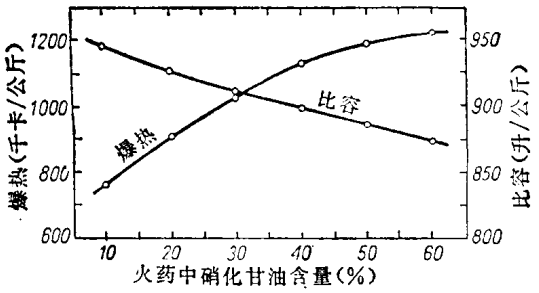


图185 硝化甘油无烟药的比容和爆热与无烟药中硝化甘油含量的关系[17]

表 165

无烟药的组成	1	2	3	4	5	6
硝化甘油	30	36	40	47	58	—
硝化纤维素	65	52	50	53	37	100
其他非爆炸性组份（中定剂，凡士林等）	5	12	10	—	5	—
比容(升/公斤)	913	910	900	810	875	934
爆热(千卡/公斤)	1030	935	1005	1090	1250	924
爆温(℃)	2470	—	—	2850	2825	2230

一般说来，硝化甘油无烟药产生的爆热较高，因此其产物的温度较硝化纤维素无烟药的也要高，这意味着硝化甘油无烟药的烧蚀性较大〔较大的炮膛烧蚀（第 418 页）〕，炮口焰也较大（第 415 页）。

将非爆炸性物质（例如凡士林）加到硝化甘油无烟药中，以降低其爆热和火焰温度。加入像硝基胍一类的“冷”的（可降低爆温）爆炸性物质也具有相同的作用。

无烟药的燃烧现象一直是许多研究者的研究课题，通常它们都在有关弹道学[21]的课本中叙述。这里，我们只介绍某些要点。

有人研究[22]了胶态和半胶态无烟药的燃烧，认为由下列两个阶段组成：

① 固体的分解和气体的生成；

② 气体间的反应导致温度大大升高，但固体表面的温度仍相当低。

上述理论示于图 186 中[21]。X 表示药粒的厚度。

生成气体的化学反应在区（1）（厚为 X_p）中发生；气体间的反应在区（2）中发生。无烟药内的温度为 T_0；区（1）和区（2）中的温度分别为 T_s 和 T_c。

药粒内，过热层厚度为 X_h。这里的分解，在 X_s 所示的部分中开始。

X_s的厚度很小，只约占总厚度X_h的5%。通过传导、对流和辐射进行热传递。无烟药的燃速，由能量从燃烧产物传到无烟药本身的速率来确定。

一般认为，胶态和半胶态无烟药是按平行层燃烧的。事实上，这应看作是近似的，因燃烧表面不平坦且覆有“热”斑所产生的坑。

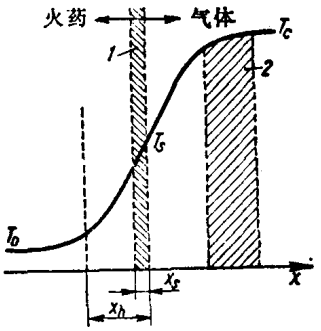


图186 厚度为X的无烟药粒中的温度分布[21]

T_0=药粒内的温度；T_s=表面上的温度；T_c=燃烧火焰的温度。

有人[23]提出，硝化纤维素的热爆炸是由于液化引起。同样的原理也很可能应用于硝化纤维素无烟药。

还有人[24]研究了含56%硝化纤维素（12.2%N）、29%硝化甘油、4.5%中定剂和10.5%二硝基甲苯，外加2.45%冰晶石和0.35%挥发性物质的无溶剂柯达药的燃烧。

该研究者得出如下结论：柯达药的燃烧实际上是一间断现象，静止期后是不规则的迅速燃烧。在某些情况下，在迅速燃烧阶段结束时，柯达药的较稳定组份（如二硝基甲苯）有保持不分解，或者同其他组份相比只有部分分解的倾向。

这些实验对无溶剂柯达药的结构提出了新的观点，似乎硝化甘油是以小珠滴的形式存在的，而第二类型的间断燃烧是由于这些珠滴的非热爆炸而产生的。

维也里[11]提出的下述的简单指数方程通常用来表示胶态和半胶态无烟药（即近似于平行层燃烧的无烟药）的燃速（v）：

$$v = kp^n$$

式中 k——常数；

p——压力；

n——指数。

对于半胶态无烟药，维也里得出$n=0.67$，后来，另一研究者[21]确定$n=0.93$。

由于无烟药系按平行层燃烧，因此，药粒的形状可对燃烧的方式〔恒面（近似恒定的燃烧表面）、增面（燃烧表面在增加）、减面（燃烧表面在减小）〕起决定性的影响（图187）。

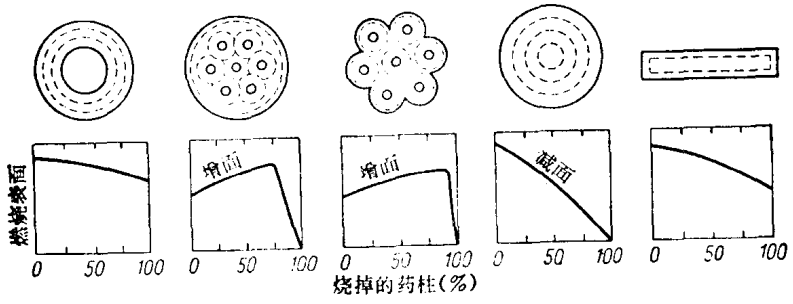


图187 多孔药粒和药绳燃烧的方式[25]

（虚线表示向内和向外燃烧的近似位置）

恒面型和增面型是最有用的。

有些研究者[26]使用热电偶记录了无烟药燃烧的火焰温度，发现在约0.6毫米厚的燃烧表面层附近，在25～50公斤/厘米^{2}压力时有一达1200°C的温度突跃。他们由所得的数值

计算出了无烟药表面的温度在燃烧前的瞬间是250℃。

无烟药爆炸产物的温度（火焰温度）取决于装填密度，随装填密度的增大而升高，这示于图188。

由图188可以看出，硝化纤维素无烟药，或那些硝化甘油含量少，因而含氧也少的硝化甘油无烟药，温度随装填密度的增大而升高得特别显著。

了解无烟药的爆热，在实际应用中是十分重要的，这是因为弹丸的初速度大都取决于这个因素。因此，必须时时检查所制无烟药的爆热。如果某一给定批无烟药的爆热不符合规定值，那么应该计算必要的装药量，以便炮弹能获得标准初速。为此，可采用下述经验式：

$$CQ=K$$

式中 C——装药量；

Q——1公斤无烟药的爆热；

K——给定弹丸和给定初速的常数（不考虑无烟药的类型）。

例如，爆热为820千卡/公斤的4.3公斤无烟药装药所产生的初速，与爆热为590千卡/公斤的6.0公斤无烟药装药产生的初速相同。

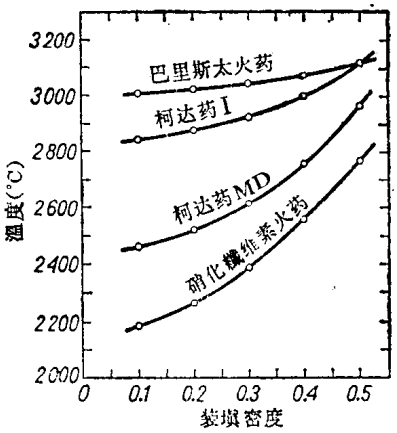


图188 无烟药的火焰温度与装填密度的关系[17]。

有人[27]得出了英国硝化甘油（双基）无烟药及美国硝化纤维素（单基）无烟药的爆热、比容和燃速的数值，如表166所示。

表 166

硝化纤维素无烟药（美国）	爆热(水为液态)（千卡/公斤）	比容(水为蒸汽)（升/公斤）	来自一个表面的线燃速系数(吋/秒·吋²)
仲棉无烟炮药	875	955	0.40
不吸湿无烟炮药	765	978	0.38
无焰不吸湿无烟炮药	740	1005	0.355
硝化甘油无烟药(英国)			
MD柯达药	1025	940	0.595
WM柯达药	1013	934	0.575
SC柯达药	970	957	0.50
NQ柯达药	880	1001	0.375
N柯达药	765	1058	0.315

德国陆军的硝化甘油无烟药（双基药）热值如下：1250、1150、950和820千卡/公斤。

硝化二乙二醇无烟药的热值为：930、740、690千卡/公斤[16]。

3. 冲击和摩擦感度

无烟药的冲击和摩擦感度低，当用步枪子弹射击时它们不会发火，所以在战时操作也比较安全。但是要发生过硝化纤维素无烟药由于重箱子棱角同散布在地板上的无烟药间的猛烈摩擦而突然发火所引起的事故。

加热时，硝化纤维素无烟药对摩擦特别敏感。将热的无烟药从干燥器中取出时所发生的事故，多半是由于摩擦所致。在这点上，干燥无烟药时产生静电也是一个重要的问题，这使得从干燥器中取出无烟药时往往能引起放电现象（参看下文第 414 页及 465 页），所以规定无烟药在冷却前不得自干燥器中取出。

对摩擦而言，硝化纤维素无烟药较硝化甘油无烟药敏感，但对冲击而言，则后者较为敏感（由于有硝化甘油的存在的缘故）。

4. 爆轰感度

按照文献[28]，即使采用极强的引爆（例如用 50 克苦味酸或 100 克特屈儿引爆），硝化纤维素无烟药也不爆轰，但能以 1000 到 1800 米/秒的速度爆炸。

与上述相反，有些人[29]发现，当用 20 克苦味酸引爆时，无烟药能以 3800～7000 米/秒的爆速发生爆轰，其爆轰速度取决于装填密度，或者，当无烟药为宽药条时，取决于爆轰波的行进方向是垂直还是平行于药条表面。这方面的试验结果列于表 167（无烟药放置在 26/33 毫米直径的铁管中，用 20 克苦味酸引爆）。

表 167

无烟药类型	装填方法	密度	爆轰速度(米/秒)
硝化纤维素无烟药：			
步枪用未光泽的片状药	自由倒入	0.79	3800
步枪用光泽的片状药	自由倒入	0.93	5300
炮用药条，法国BC型，0.55毫米厚	圆面垂直于管轴	1.45	7010
硝化甘油无烟药：			
巴里斯太药，1.3毫米厚	同上	1.53	7445～7615
巴里斯太药，3毫米厚	同上	1.52	7720～7125

如果把药条或药管沿炮膛轴向放置，则无烟药爆轰非常困难，此时需要较强的引爆药，并且常常以约 1500 米/秒的速度发生爆炸，而不发生爆轰。表 168 中所列数值系在 26/33 毫米管中以同样的引爆条件（20 克苦味酸）进行试验所得到的。

表 168

无烟药的类型	装填方法	密度	爆速(米/秒)
硝化纤维素无烟药：	药条沿炮膛放置		
0.55毫米厚的BC药条		0.95	1495～1150（爆炸）
硝化甘油无烟药：			
巴里斯太，1.3毫米厚	药条沿炮膛放置	1.23	不爆轰
巴里斯太，3毫米厚	药条沿炮膛放置	1.24	2250～1965

有人[30]还描述了在法国所进行的一系列试验，某研究者发现，当用 50 克苦味酸引爆药带厚约 4.4● 毫米的 BM17D2 硝化纤维素无烟药时，它以 6560～7200 米/秒的速度爆轰。

另一研究者也得出了相似的数值，该研究者还用落锤试验或枪弹射击试验检定了上述火药的冲击效应：它只产生爆燃，而未发生爆轰。但是在后来的试验中[31]，发现在速度

● 原文谓药带厚度约44毫米，疑为4.4毫米之误。——译者注

高于1200米/秒（例如1266米/秒）的步枪子弹“D”（口径8毫米，7.5克）所产生的冲击下，硝化纤维素无烟药（带状MB9无烟药）能够爆轰。

5. 点燃性

硝化甘油无烟药的发火温度约180℃，硝化纤维素无烟药的发火温度约200℃。用直接火焰点火相当困难，特别是硝化甘油无烟药更是如此。实际上，是用黑火药间接点火，黑火药则是用火帽点火。

人们很早就知道，无烟药易带电，因此，放电可引起着火。当烘干时，由于热干燥空气流所产生的摩擦，使它特别容易带电。当光泽时，无烟药也强烈带电，这是因为药粒相互间及药粒和木球间发生摩擦的缘故。

根据某研究者[32]的研究，EC硝化纤维素无烟药于65℃时，在空气流的影响下能产生静电。无烟药越干燥，带的电越多。无烟药电压与其水分含量的关系示于图189。由该图可以看出，水分超过1%的无烟药不易带电，干燥的EC无烟药可以带电到300伏，胶质无烟药的带电甚至更强。例如，用醇醚混合物胶化的仲棉无烟药，当加热到50℃时，在热气流的影响下，能带电到3200伏。冷却到15℃和受冷空气流作用后，电压在5分钟内即下降到2200伏，20分钟后，下降至900伏，此后电压保持不变。如果不受冷空气流作用，带电2300伏的无烟药能长时间保持该电压。

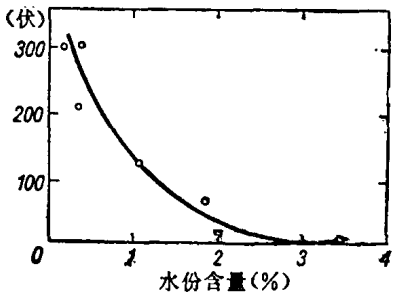


图189 硝化纤维素无烟药的电压（静电）与水分含量的关系[32]

该研究者用实验方法证明，如果电压达到20000伏，则聚集电荷的放电可使EC无烟药发火。根据这点，他得出结论：在放电的影响下，EC无烟药不能在干燥器中发火，这是因为发火所需的电势比干燥时所产生的电势要高。但是，从干燥器中取出时，热无烟药的着火产生过许多事故，它们似乎都是由于静电放电所致（如上第413页所述。此外，无烟药由于加热所产生的对摩擦的敏感化也可能是着火的一个原因）。

光泽期间，无烟药的许多爆炸也是由于带电和其后的放电所引起的。实际上，光泽转鼓采用小心接地便是一种充分的安全措施。如果溶剂（特别是醚）带了静电，然后放出火花时，也会发生危险。这将在第448页中予以说明。

有些研究者[33]证明，液体（醇、醚苯）的蒸发并不使残余溶剂带电。因此，干燥器中溶剂的蒸发不会引起无烟药带电。根据这些研究者的观点，如果电容高于0.3微法时，则硝化纤维素无烟药可以由于3000伏电压的电容器的放电而发火。

根据另一些研究者[34]的研究，干硝化纤维素可由0.062焦耳能量的放电而发火；而硝化纤维素无烟药则要由4.7焦耳能量的放电方可发火。以石墨光泽的无烟药的发火更难得多，需要的能量超过12.5焦耳。英国一些研究者[35]认为这些数值应当大大降低，即只为0.3～0.6焦耳。

法国火药科学委员会[36]收集的统计数据指出，75%的事故系由完全干燥的无烟药着火所产生；其中，41%是由于无烟药受摩擦而带电所引起；34%是由于其他尚未确定的原因（例如无烟药化学安定度不足等）所引起。与发火有关的其余25%的事故。是由于无烟

药含有大量溶剂所引起的。在这些事故中，19.5%是由于无烟药本身摩擦而带电，5.5%是溶剂带电造成的。一般说来，无烟药着火事故中，60%是由带电所造成。

7-2-3 机械性能

主要用于大型火箭的双基无烟药的机械性能，将在以后（第504页和第508页）予以讨论。

7-2-4 炮口焰和消焰的方法

发射炮弹时，几乎总是伴随着明亮的火焰，这在夜间便暴露了炮的位置。各种实验，特别是使用电影胶卷的实验提供了引起炮口焰的下列概貌。

呈暗红色锥形的“一次火焰”系由在炮膛中逸出的易燃气体所产生，这些气体与空气混合生成易燃混合气体，如果混合物温度足够高，则在离炮口很远的一端发火（图190）。

如组成适当，则混合物的燃烧最后可转变成爆炸（爆轰）。气体混合物爆炸时，伴随发出明亮的火焰。二次火焰呈椭圆形，在很远处都可观察到。火焰的大小和火焰强度在很大程度上取决于火炮口径，例如，自30厘米海军炮射击所产生的二次火焰，有50米长，在50公里处都可看到。

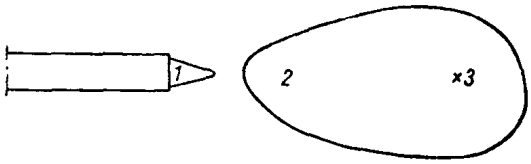


图190 炮口焰

1——次火焰；2—二次火焰；3—二次火焰的发火。

下列原因促使生成二次火焰：

① 在装药爆炸所产生的气体产物（炮口气体）中生成有易燃混合气体；

② 炮口气体的高温。

反之，有防止气体混合物爆炸的物质存在于爆炸产物中时，则有降低发生二次火焰的可能性。

最重要的易燃产物是氢、一氧化碳和甲烷，它们与空气一起生成爆炸混合物。关于气体的组成，在第408页已进行了讨论。

根据文献[37]，这些气体在空气中的爆炸极限浓度为：

氢	9.2～68.5%
一氧化碳	13.0～77.6%
甲烷	5.5～13.2%

甲烷的极限最窄，因此，产生大量甲烷气体的射击不大可能产生二次火焰。高的膛压有利于多生成甲烷（见第408页），因此，装药密度高能降低二次火焰发生的可能性。

降低二次火焰发生的可能性的另一个方法是增大无烟药爆炸分解生成产物中的不可燃气体（CO_2和N_2）的浓度。由于这些爆炸产物中的氮含量受到无烟药含氮量的限制，因此能任意变化的唯一因素是CO_2的含量。高压和低温可促进生成CO_2的反应（第409页）。有些研究者[38]认为，甲烷-空气混合物的爆炸极限能因加入CO_2或N_2而变窄（图191）。含有约50%CO_2的甲烷-空气混合物不发生爆炸。

甲烷-空气混合物中，水蒸汽所起的作用与CO_2相同，但少量的水蒸汽会增大气体

混合物爆炸的可能性。这证实了下列观察结果，即当在潮湿大气中点火时，二次火焰的扩大容易得多。

促使气体混合物爆炸的另一个成分是由于火药不完全分解的结果而少量出现的 NO_2。

无烟药气体的温度取决于爆热和气体组成。爆热越高，气体温度越高，二次火焰的发生也越容易，因而，如果气体混合物的温度比发火温度低，则低热值的无烟药不能产生二次火焰。

在甲烷-空气混合物中，爆炸产物的最重要的气体成分（H_2、CO 和 CH_4）的发火温度在下列范围内：

氢	390～620℃
CO	610～725℃
甲烷	730～790℃

这明显地表明，将平衡向多生成甲烷的方向移动是有利的。

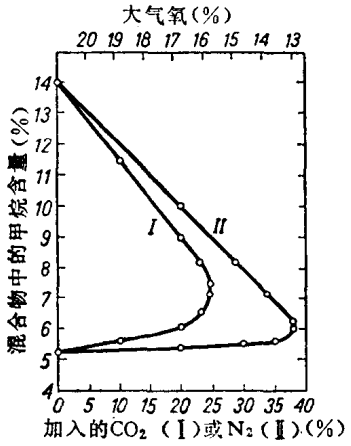


图191 在加入的CO_2（曲线Ⅰ）和N_2（曲线Ⅱ）的影响下，甲烷-空气混合物爆炸极限的变化[38]

从大量实际数据推导出，如果在无烟药分解时，所放出的热低于某一极限值，则无烟药无焰。爆炸的热效应取决于武器的类型，也就是取决于枪炮管的口径和长度：从大火炮的800千卡/公斤到轻武器的1000千卡/公斤。因此，可向无烟药中加入降低爆热的活性(爆炸)成分（例如硝基胍和 DNT）或者加入惰性（不爆炸）成分（例如凡士林和中定剂等)来获得“无焰”无烟药。

抑制二次火焰扩大的物质是那些能抑制燃烧反应的物质。具有这种性质的最有效的物质是钾离子。早在1908年，就已证实了钾离子具有能防止二次火焰扩大的能力[39]。从那时起，一直用硝酸钾加到一般无烟药装药中来制备消焰的无烟药装药。

还已证明，向装药中加入像碱金属和碱土金属的氯化物这一类物质，也具有降低二次火焰扩大的倾向[40]。这里，是用抑制爆炸反应的方法，而不是用降低气体温度的方法来获得成效的。这可由下述事实证明：在高温下，蒸发热很高和分解热很大的金属盐和碱土金属盐（例如 $CaCl_2$），并不阻止二次火焰的生成。相反，气体爆炸的一个典型抑制剂是

表169 KCl对CO和空气混合物的发火温度的影响

气体混合物中KCl的含量（毫克/升）	含空气的混合物的发火温度(℃)		
	24.8%CO	44.1%CO	67.3%CO
0	656	657	680
0.4	—	750	800
0.5	730	—	820
0.7	—	810	900
1.0	790	850	1020
1.3	810	—	—
2.0	890	950	—
2.5	—	1000	—
3.0	970	—	—
3.5	1010	—	—

氯化钾，它既没有高的蒸发热，在膛内达到的温度下也不离解。

有人[41]发现，在CO和空气的混合物中，喷散的氯化钾大大地提高这些混合物的发火温度（表169），但它不影响氢与空气的混合物的发火温度。

经研究证明，氯化钾可延长诱导期（气体混合物开始加热的时间和爆炸瞬间的时间间隔）。还有人[42]发现，在内壁涂有氯化钾的容器中，氢与氧的反应受到很大抑制，因而诱导期延长了一千倍。现在人们用以下观点解释钾离子的作用：钾离子能激发游离H原子和O原子及自由基OH化合成惰性分子，因而使连锁反应中断。

下列连锁反应的结果产生游离H原子和O原子及OH基团：

$$H_2+O_2\longrightarrow 2OH$$
$$OH+H_2\longrightarrow H_2O+H$$
$$H+O_2\longrightarrow OH+O$$
$$O+H_2\longrightarrow OH+H$$
$$CO+OH\longrightarrow CO_2+H$$

氢和氧混合物的火焰光谱鉴定表明，氢原子和氢氧基团的确参加了该反应。加热至高温（超过1000℃）的氢和氧混合物的吸收光谱，以及1500℃和更高温度下的水蒸汽吸收光谱，都证明了OH原子团是氢和氧反应的中间产物[43~46]。用动力学吸收光谱研究气态爆炸反应过程的方法是特别有价值的[47]。通过这方法业已确定，在氧中燃烧烃和水是最终产物之一的其他反应中，OH基系做为氢与氧反应的中间产物存在[47~49]。钾离子催化下列链断裂反应：

$$H+H\longrightarrow H_2$$
$$H+OH\longrightarrow H_2O$$
$$O+O\longrightarrow O_2$$
$$CO+O\longrightarrow CO_2$$

各种研究证明，其他碱金属盐类，在消灭二次火焰方面不如钾盐有效。为了弄清已知的抗爆物质（例如四乙基铅或羰基镍）是否能阻止二次火焰的扩大，人们进行了相当大量的试验。经证明，这些物质对二次火焰的扩大没有影响。实际上，可用两种方法除去炮口焰，即生产特殊的无焰火药（它含硝基胍或DNT和少量硫酸钾），或者向无烟药装药中加入含钾盐的特殊消焰药包。钾盐常与弱爆炸性物质（例如DNT）相混合，以促使钾盐在气体混合物中分散。但是消焰的多数方法会导致烟的增多。向无烟药中加入硝基胍，可在消除烟方面得到最好的效果，这时或者根本不产生烟，或者只产生极少量的烟（烟的生成将在下文讨论）。

无烟药装药燃烧产物中的可燃成分，可产生炮尾焰。这炮尾焰可能是由于炮膛中产生的空气流，当炮闩打开时引起的。与射击方向相反的吹风可增强这种空气流。炮膛中的冒烟残留物（弹药袋的冒烟剩余物，灼热的烟灰）往往能引起与空气混合的热气体发火。有时这些气体在发射后，并不停止燃烧，而是在炮闩打开后，连续燃烧。炮尾焰对火炮操作人员产生的危险很大，因为炮尾焰可能引起为下一次射击预备的或为准备送入炮膛的无烟药发火。

与二次火焰相同，在无烟药中加入钾盐也可防止炮尾焰的扩大。在大口径的现代火

炮中，防止炮尾焰扩大的方法是，在每次射击后立即用通过炮膛的空气流或水流将其吹掉。

7-2-5 烟的生成

正确地说，硝化纤维素和硝化甘油无烟药应当称为“微烟”药；“无烟”药的叫法是不确切的。硝化纤维素和硝化甘油无烟药的烟主要由水蒸汽组成。小口径的轻武器或加农炮射击时，是微烟的或几乎是无烟的。相反，大口径的炮常常产生极大量的烟。无烟药燃烧产物中存在由炮膛和弹带上脱落的金属，也是起烟的部分原因。

业已发现，阻碍炮口焰扩大的大多数药剂都会引起烟的增加（例如，钾盐引起的白烟，芳香族硝基化合物由于存在未燃尽的碳而产生的黑灰色烟）。硝基胍是唯一能不显著地增加发烟的一种附加物。底火中的黑火药燃烧时也产生大量的烟。

7-2-6 无烟药的烧蚀性

每一种无烟药都会有某种程度的烧蚀或炮膛磨损。多次射击后，这种磨损会很厉害（特别在大口径火炮中），因而降低了射击精度。各种无烟药的烧蚀性，首先取决于它的火焰温度。由于硝化甘油无烟药的爆热高，它能引起特别严重的烧蚀。硝化甘油无烟药的火焰温度比硝化纤维素无烟药高。曾经企图用加入惰性物质（凡士林和中定剂）或爆热低的活性物质（DNT）的方法，来降低这种硝化甘油无烟药的爆热，从而降低它们的烧蚀性。

维也里[11]曾在测压弹中进行了有关烧蚀性的广泛实验，该测压弹除了在金属塞上有一个直径约1.3毫米的小孔外，其余部分都是密封的（图192）。由于热气流通过该孔逸出，因此对塞子产生一定程度的烧蚀，在每次实验前后称量塞子的重量，并把塞子重量的损失取作无烟药烧蚀性的量度。维也里证明，膛压低于1000公斤/厘米^{2}时，烧蚀效应极小。膛压在1000到2000公斤/厘米^{2}范围内时，烧蚀随压力而增加。在此以后，压力从2000公斤/厘米^{2}进一步增大到4000公斤/厘米^{2}时，对烧蚀性无影响。

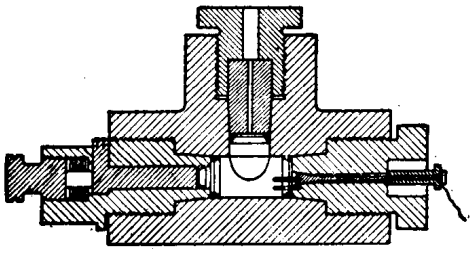


图192 维也里烧蚀弹[11]

金属的烧蚀在很大程度上随熔点而变化。对于不同金属的烧蚀，以每1克无烟药从小孔中烧蚀掉的金属量（毫米^3）表示：

铂	59毫米^3
铂铑	74毫米^3
黄铜	326毫米^3
锌	1018毫米^3

维也里认为，烧蚀是由于金属的熔化和其后熔融物的排出而引起的。维也里的实验结果载于表 170 中。显然，硝基胍的烧蚀作用微弱是由于它的爆温甚低之故。

除了气体温度和气体的机械作用这样的物理因素外，化学作用也造成烧蚀。有人[50]指出，无烟药的烧蚀随木炭的加入而降低，这大概是因为这样补充加入的碳量能使钢碳化。但钢在高温下，可因 CO_2 的影响又发生脱碳作用：

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$

表170　各种无烟药的烧蚀实验[11]

无烟药类型	装 药 量	膛压(公斤/厘米²)	计算爆温(℃)	烧蚀量(毫米³/克)
硝化纤维素无烟药				
手枪药T	3.55	2500	2675	7.4
步枪药BF	3.55	2200	2675	6.4
硝化甘油无烟药				
巴里斯太(50%硝化甘油)	3.55	2360-2540	3385	24.3
柯达药(38%硝化甘油)	3.55	2500	—	18.1
黑火药				
猎枪药(78%KNO_3)	8.88	1960	3530	4.5
步枪药(75%KNO_3)	10.00	2165	2910	2.2
其他炸药				
炸胶(94%硝化甘油)	3.35	2460	3545	31.4
硝基胍	3.90	2020	970	2.3

钢的脱碳作用增大了该金属的多孔性，孔隙中吸附的气体可能增强烧蚀作用；因为在高压和高温下，气体进入孔隙中，随后膨胀，因而它们可“炸毁”这些孔隙。

下列因素可降低烧蚀：

① 降低最大膛压；

② 降低爆温；

③ 无烟药点火均一，燃烧均一和燃烧完全；

④ 爆炸产物中应尽量使 H_2 含量最大，而使 CO_2 及 CO 的含量最小。

为了减小烧蚀，要求采用爆热约 700千卡/公斤和爆温约 2100℃的无烟药。爆热对炮膛寿命的影响已在上文（第 406 页）中叙及。

7-2-7　无烟药的安定度

开始制造硝化纤维素无烟药后不久，就发现把硝化纤维素部分溶解在醇醚混合物中而制得的无烟药（半胶质无烟药），其化学安定度不如制造该无烟药的硝化纤维素。例如，据维也里[11]报导，强棉 CP_1 加热到 110℃时发生脱硝，同时放出 0.04 $\frac{\text{厘米}^3}{\text{小时}\cdot\text{克}}$ NO，而由这种强棉制得的无烟药，在无安定剂时，脱硝速度要快两倍多，即放出0.10～0.15 $\frac{\text{厘米}^3}{\text{小时}\cdot\text{克}}$ NO。

最初，不知道这种现象的起因。所有制造无烟药的国家都曾寻求过改进无烟药安定度的方法，维也里也进行了类似的研究。但尽管他作了系统的实验，却得到错误的结论。维也里研究了储藏很长时间后的，并认为其中已开始分解的无烟药。他注意到这些无烟药所

含的残余溶剂比新无烟药所含的少，即新制备的无烟药含有约1%的残余溶剂（主要是不大挥发的乙醇），而旧无烟药含的量相当小，不到1%。因此，他得出结论，无烟药的安定度由于残留溶剂的损耗而降低，所以无烟药的安定度可以通过添加不大挥发的物质（其化学性类似于溶剂）而得到改进。的确，往无烟药中加入2%的戊醇（按干硝化纤维素计），使其安定度获得了提高（1896）。但是，10年后（1906），人们发现这些无烟药显示分解征状，因此，将所加的戊醇量增加至8%。这些无烟药用字母AM标记，而字母后的数目则表示戊醇的量，例如AM2，AM8。

1905年，在日本的一条战舰上，含一定量氯化汞的某些英国硝化甘油无烟药发生了爆炸。该物质（氯化汞）干扰无烟药的热试验（第Ⅱ卷第27页），因而使得不可能测定出无烟药开始分解的时间（氯化汞妨碍在N_2O_4存在时碘化钾——淀粉试纸的变色）。接着，在1907年，在法国战舰上又发生了一次爆炸，这引起了全世界公众（特别是法国人民）的抗议。对这一次爆炸的原因还在进行调查研究时，1911年又发生了另一次类似的事故，即在1906年制造的、含8%戊醇的某种无烟药在某一战舰上爆炸了。这时人们开始明白，造成无烟药在储存期间的分解是由于某种过程，而不是由于残余溶剂的挥发所引起的[51]。

上述事故表明，如果硝化纤维素部分或全部呈胶状，即使仔细精制后，也不能认为它是十分安全的。

以后的研究证明，温度高于室温时，无烟药的安定度取决于许多因素。有人在75～80℃下，研究了片状或管状药燃烧层厚度对无烟药安定度的影响，结果表明，燃烧层厚度越大，安定度越高。这个关系示于图193[17]中。曲线Ⅰ表示细管状无烟药（37毫米加农炮用）的失重（%），曲线Ⅱ表示燃烧层稍厚的无烟药（75毫米炮用）的失重，曲线Ⅲ表示燃烧层较厚的无烟药(150毫米炮用)的失重，曲线Ⅳ表示很厚的无烟药（200毫米炮用)的失重，曲线Ⅴ表示燃烧层最厚的无烟药（300毫米炮用）的失重。2 $\frac{1}{4}$ 月后，最薄的无烟药失重25%。而燃烧层较厚的其他几种无烟药，分别在约4，9，10$\frac{3}{4}$和12 $\frac{3}{4}$ 个月后失重25%。

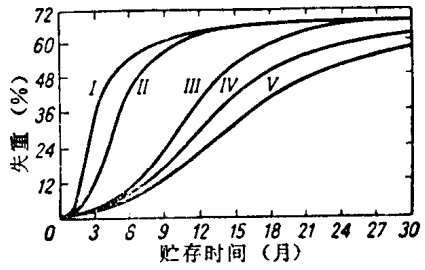


图193 75～80℃下管状硝化纤维素无烟药的安定度与燃烧层厚度的关系[17]

无烟药的安定度比硝化纤维素的安定度低，这是由于它含有残余溶剂，以及含有这种溶剂氧化产物的缘故。由于在燃烧层薄的无烟药中，单位重量的比表面高，因此氧化过程更强烈。由于氧化作用生成残余溶剂的大量分解产物，因而，它们对无烟药中的硝酸酯(硝化纤维素，硝化甘油）的破坏作用也就更加严重。

下文将指出空气对“新”硝化纤维素无烟药〔即新压成的、含大量溶剂（醇和醚)的无烟药〕的安定度的有害影响(表171)。

在无空气存在下将无烟药的大部分溶剂除去后，再在空气中干燥是无害的，因为此时溶剂的量过少，不足以生成可能有害于安定度的氧化产物量。

许多研究者[52]的实验证明，含约15%溶剂的“新”片状药贮存时能放出一定量的热，该热量很少，但可用Swietoslawski微量量热器测定。当该新无烟药在密闭量热器中储藏

表171　空气对硝化纤维素无烟药安定度的影响

干燥火药的方法	安定度（分钟）	
	在110℃温度下使石蕊试纸变红的时间	在135℃温度下开始出现棕烟的时间
在空气中干燥	285	50
无空气下干燥5天	570	110
无空气下干燥7.5天	825	180
无空气下干燥10天然后在空气中干燥	1020	190

一定时期后，热效应消失，如果加入氧，则热效应重新出现。因此可以认为，系残留溶剂和大气氧间的氧化反应造成了这种热效应。含极小量溶剂的无烟药（浸水和干燥后）不产生这种热效应。

这说明，挥发度很低的物质（例如戊醇）的存在，在某种情况下，对无烟药的安定度可能是有害的。的确，人们发现，由于硝化纤维素分解产生的氮氧化物的作用，戊醇能转变成亚硝酸戊酯和硝酸戊酯。随后，这些物质又氧化生成戊酸和戊酸戊酯等产物（可由它们特有的气味加以鉴别）。

储藏期间，影响无烟药分解的因素很多，其中最重要的是温度。

在高温下，无烟药的分解和硝酸酯（即硝化纤维素和硝化甘油）本身的分解没有很大区别（硝化纤维素在各种不同温度下的分解情况已在卷Ⅱ第229页中作了讨论）。温度越高，无烟药分解进行得越剧烈，其中所有的氮生成NO和NO_2，所有碳生成CO和CO_2。氢主要生成水，该水量随无烟药分解温度的升高而下降。

当无烟药在室温或刚高于室温的温度下储藏时，分解反应的过程与上述是不同的，这时产生明显的氧化作用，而主要是作为氧化剂的ONO_2基，但也包括大气氧，与残余溶剂的内部氧化作用。

用于热带的无烟药，其所需的安定度应比温带用的无烟药要高。海军用的无烟药也必须具有高的安定度，因为这些无烟药可能要运输到热带地区去。

大气湿度对无烟药的安定度有不利的影响。文献〔54〕曾报导，一种良好的硝化纤维素无烟药，在65.5℃下受热400天后，无显著的分解，但在相同温度下，当储藏在以水蒸汽饱和的大气中时，在175天后便出现显著的分解。把经过第一种试验的无烟药再在135℃下受热5小时后，并不爆炸，而经过第二种试验的无烟药，在同样的温度下，十分钟后便爆炸。

对吸湿的硝化纤维素无烟药，水分对分解的影响特别显著，但对吸湿性低的无烟药（即硝化甘油无烟药），影响就小得多。根据文献〔17〕，硝化甘油管状药在46℃下于干燥和潮湿大气中分别储存6个月后，其重量损失相同。含凡士林（即防潮剂）的柯达型硝化甘油无烟药也是值得注意的，它在潮湿大气中的安定度和在干燥大气中的安定度相同。按文献〔17〕的观点，在硝化甘油无烟药中加入3％的凡士林，能防止水分的有害影响。将该无烟药在46℃下，储存在潮湿大气中，6个月不出现显著的失重，而在相同条件下储存的普通硝化纤维素无烟药则失重7.1％。但是，加凡士林的硝化纤维素无烟药在弹道学上是不容许采用的，因此这种防护对硝化纤维素无烟药没有实际意义。

氮氧化物对无烟药的安定度有着非常有害的作用，它能引起无烟药迅速脱硝。维也

里[11]曾在40°C下，于含 NO_2 的大气中存放硝化纤维素无烟药，得到了表172所列的试验结果。

表172　氮氧化物对硝化纤维素无烟药安定度的影响

试验持续时间(天数)	无安定剂的无烟药	加7%戊醇的无烟药	加1%二苯胺的无烟药
	无烟药的含氮量(%)		
0	12.10	12.40	12.50
7	11.05	11.0	11.20
13	10.68	9.85	9.60
21	9.18	9.40	9.41

在广泛研究无烟药安定度的基础上，文献[55]证实，无烟药分解的气态产物，特别是氮氧化物和水，在110°C下会增加无烟药的分解速度。这点可由下述事实进一步证明：将能吸收气态产物的吸收剂加入试验用容器中，则试验的持续时间可被延长。图194列有在110°C下和有吸收气态分解产物的各种物质存在时，硝化纤维素无烟药安定度的许多曲线。无吸收剂时试验的无烟药样品分解最迅速（曲线VIII）。抑制无烟药分解最有效的物质有：磷酸酐（能与水化合）（曲线Ⅰ）；氧化钙（能与水和 NO_2 化合）（曲线Ⅱ）；卡巴买特(中定剂，能与 NO_2 化合）（曲线Ⅲ）；活性碳（能吸收水和 NO_2）（曲线Ⅳ）；碳酸钠(能与水和 NO_2 化合，但放出 CO_2）（曲线Ⅴ）；凡士林（能吸收氮氧化物）（曲线Ⅵ）；而能与水化合的无水硫酸铜不太有效（曲线VII）。因此，当无烟药分解产生离析的氮氧化物时，含有安定剂和不含安定剂的无烟药都会迅速脱硝。

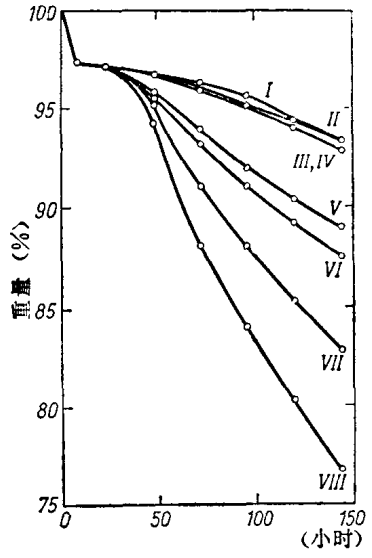


图194　在110°C下及有吸收气态分解产物（H_2O，NO_2）的物质存在时，硝化纤维素无烟药的安定度（以减量法测定）

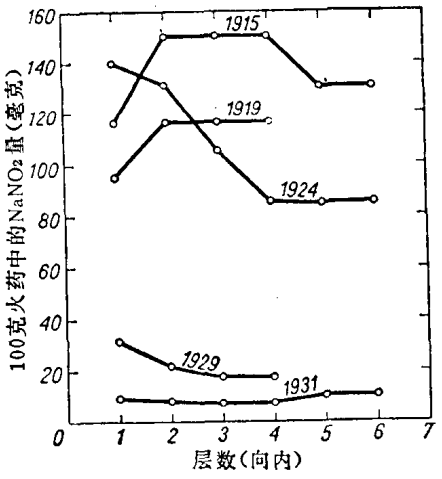


图195　不同时期制造的意大利无烟药（Polvere C）各不同层中亚硝酸钠的含量[57]

其他酸性物质，例如盐酸和硫酸的蒸气，也对无烟药有类似的有害影响。

如果将已分解并生成酸性产物的无烟药与“良好”的无烟药混合，则会引起后者分解。经测定无烟药的分解产物含有甲酸、羟基丙酮酸 $CH_2OH\cdot CO\cdot COOH$、羟基异丁酸

$(CH_3)_2C(OH)COOH$ 和草酸。除草酸外，这些酸都是吸湿的，因而增大了无烟药中的水分，而水分又促进了无烟药的分解。酸性产物可与碱性安定组分反应。

文献〔17〕描述了下述实验。将 30 克片状无烟药放入平的玻璃器皿中，再在药的中间放一片分解状态的含有酸性产物的管状无烟药。该器皿用表玻璃覆盖，并放在以水蒸汽饱和的大气中。几天后，管状无烟药就变成了滑腻的物质。几周后，片状药也逐渐发生类似的变化，自管状药以同心环的方式进行显著的分解。片状药变软，以致能够用手指揉搓。

在某些国家，实际上是在药团中加入小量碳酸氢钠来中和无烟药分解期间所放出的四氧化二氮，这导致生成硝酸钠和亚硝酸钠。

有些研究者〔56〕建立了测定无烟药中亚硝酸钠含量的比色法（用水提取亚硝酸钠，再用其将苯胺重氮化和使二甲基苯胺偶合）。这些研究者认为这可以作为测定无烟药分解程度的一种方法。亚硝酸盐的含量（以亚硝酸计算），每 100 克无烟药为 0～145 毫克。

还有人〔57〕测定了意大利管状双基无烟药（Polvere C）各层中亚硝酸钠的分布情况。根据他们的测定，亚硝酸钠沿药管的分布，无论在表面上，还是在内层中，几乎都是相同的。从表面到管内的分布则是变化的。在“新”无烟药中，表面层的亚硝酸盐含量比内层大。随着时间的增长，这种情况倒转，即在“老”的无烟药中，内层的亚硝酸盐可能更多。“新”的（如 1931 年）和“老”的（如 1915 年）无烟药中亚硝酸钠含量的测定结果示于图 195中。

分解的无烟药在加热时放出可觉察量的氮氧化物（$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$），在室温下还放出少量的热，这在 Swietoslawski 微量量热器中进行了测定〔52〕。但是，这个分解阶段刚发生之前，还没有开始放出大量氮氧化物的无烟药，在室温下不显示正的热效应。

上述试验结果与“银瓶试验”的结果不同。“银瓶试验”测定了加热到 80℃的无烟药样品产生明显放热反应所需的时间。该反应使温度比环境温度升高约 2℃。较高的温度（80℃）可能产生不同的结果，此时记录的放热反应很可能是在较高温度下，无烟药分解的酸性产物与玻璃器皿的碱性成分间的反应。

性能良好的无烟药应能经受这个试验至少 500 小时。在温度刚到 82℃前，或刚过 82℃后，无烟药便立即放出硝酸和亚硝酸。有时温度达到 82℃后不久便跟着发生爆炸。

有人〔58〕在杜瓦瓶中，在无安定剂的情况下，将巴里斯太型硝化甘油无烟药加热到 95℃时，得到下述的温度升高数据：

经过 48 小时后	95℃
经过 72 小时后	95.2℃
经过 96 小时后	95.2℃
经过108小时后	96.4℃
经过119小时后	97.9℃
经过120小时后	98.6℃
经过 120 $\frac{1}{2}$ 小时后	102.6℃
经过 120 $\frac{3}{4}$ 小时后	爆炸

将上述试验中采用的无烟药与2号中定剂混合时，加热26天后，温度首先升至97.2℃〔比试验温度(95℃)高2.2℃〕，然后逐渐下降。

如上所述，强碱对无烟药安定度产生不利的影响。有人[59]还发现，吡啶及其同系物能引起硝化纤维素的分解（关于吡啶对其他硝酸酯的作用，可参阅第Ⅱ卷)。在高温（例如110℃）下，吡啶能对酯产生强烈的脱硝作用，甚至会造成爆炸。

第一次世界大战后，研究了海水对无烟药安定度的影响。据测定，浸没在海水中的硝化纤维素无烟药，无论它的胶态性质和安定度，都没有因在海水中浸没了几年而发生任何明显的变质，这很可能是由于一定深度的海水的温度较低的缘故。

阳光是加快无烟药分解的一个因素。有些研究者[60]进行的实验证明，阳光对含不同类型安定剂的无烟药的影响也不相同，例如，用戊醇作安定剂的无烟药的抗阳光能力就比含二苯胺的无烟火药强，后者在光的影响下，迅速变黑，这无疑是阳光加速了二苯胺的分解。

不管无烟药在阳光中的性质如何，在制造的任何阶段都不应将它直接露置于阳光下。工房所有的窗子都应朝北开，并不应涂刷蓝色或黄色清漆，以防短波光射入。

7-2-8 安定度试验

大多数测定无烟药安定度的试验方法和测定硝酸酯（特别是硝化纤维素，见第Ⅱ卷）安定度所用的方法相同。这些方法都是依据加热无烟药样品从而开始分解过程或加速在无烟药内部已经引起的分解过程的原理。因为在高温下所发生的反应与在正常储藏条件下所发生的反应不同，所以用这些方法所得的数据可供对比。但是多年的经验表明，在不同温度下的无烟药的安定度间可建立一定的相互关系。维也里[61]报导，无烟药样品在110℃下加热1小时所产生的分解大致与如下条件所发生的分解相同：

在75℃下加热24小时

在60℃下加热7天

在40℃下加热30天

除了硝酸酯（硝化纤维素和硝化甘油）和无烟药通用的试验方法外，还有一些专门用来测定无烟药安定度的方法。

无烟药工厂所用的检验方法之一是，从每批无烟药中取出样品（约500克)，将其放置在密封瓶中，瓶子再放在温度保持在30～50℃的恒温箱内。每瓶装药的表面放上甲基紫试纸（用结晶紫和玫苯胺染色的纸)。如果无烟药放出氮氧化物，则试纸将逐渐褪色。因此试纸颜色的变化，便是对该批无烟药应引起特别注意的标志，此时须对它进行详细的检验。这个方法也可在火药库中使用。

检验安定度的另一个方法，是将无烟药放在专门设计的箱子内，该箱子上装有一个排气阀和一个导气管，能把箱内生成的所有气体，通到含碘化钾和淀粉溶液的器皿中。用这个方法能立即检验出无烟药所分解出的微量氧化氮，因为后者能使溶液变色。

除了上述的用于测定实际分解所设计的方法外，定期地取样和用已知的一种方法进行安定度试验也是必不可少的。这些方法中最简单的有：

① 阿贝尔耐热试验（在标准碘化钾-淀粉试纸的存在下，在75～80℃下加热试样)。

② 134.5℃下的硝化纤维素无烟药安定度试验。如果样品放出氮氧化物所必须的时间不少于45分钟，并且能在这个温度下保持5小时而不爆炸，则认为样品是合用的。该试验能与甲基紫试验相结合：根据规定，在30分钟前或多于30分钟时，试纸不应褪色。

③ 硝化甘油无烟药在120℃下的加热试验（硝化甘油无烟药不能耐更高的温度），此试验所采用的条件和硝化纤维素无烟药的试验条件相同，即至少经过45分钟后才出现氮氧化物，并在5小时内不爆炸。同时还可在甲基紫试纸的存在下，进行相同的试验。此时在30分钟前试纸应不褪色。

④ 在110℃和在蓝石蕊试纸存在下的简化加热试验，此时试纸在10小时内不应变红。

⑤ 110℃下的维也里试验[61]。在此试验中，无烟药样品每天加热10小时或加热到石蕊试纸呈现标准的红色为止。然后将样品放置在空气中14小时，每天重复此过程，直到石蕊试纸在一小时或不到一小时内变红为止。试验过程可从下例中看出：

第一天	10小时	合计19小时后第一次变红
第二天	9小时	
第三天	7.5小时	
第四天	7.5小时	
———	———	
第n天	1小时（或少于1小时）	
———	———	
合计	x小时	

优质无烟药的x值不应少于70小时。

除了贝克曼（Bergmann）和荣克（Junk）[62]所设计的用滴定法测定无烟药所放出酸性产物（以NO计算）的试验外，在弹药库和生产检验中很少使用定量试验。无烟药在132℃下加热2小时所放出的NO量，每克无烟药不应超过2.5厘米^3（详见第Ⅱ卷第28～29页）。其他定量试验一般只用于研究中。

文献〔56，57〕报导，以比色法测定无烟药中的亚硝酸钠（见第423页）含量是测定无烟药安定度的一种辅助方法，其结果与耐热试验的结果相同。

有人[63]发现，上述比色法试验也与120℃下的甲基紫试验相同，二者的比较结果见表173[57]。

表173 意大利双基无烟药(Polvere C)的亚硝酸钠含量试验和甲基紫试验的比较

样品	制造日期	$NaNO_2$含量(毫克/100克试样)	在120℃下甲基紫试纸的褪色时间(分)
1	1915	150.0	45
2	1919	116.0	50～55
3	1924	80.0	70～75
4	1929	16.0	100～105
5	1931	7.0	105～110

§7-3 无烟药的安定处理

7-3-1 用二苯胺作安定剂

在硝化纤维素无烟药中加入安定剂的一个重要进展是1889年诺贝尔[64]提出在无烟药中加入二苯胺，这在德国得到了实际应用。文献〔65〕报导，十九世纪末，在俄国也采用了二苯胺。虽然德国将二苯胺应用于无烟药十分保密，但早在1896年，法国就已获悉德国的硝化纤维素无烟药含有2%的二苯胺。然而，法国认为二苯胺碱性太大，易水解硝化纤维素。但是，鉴于过去发生的事故，法国在1911年采纳使用二苯胺作为硝化纤维素无烟药的安定剂。不含安定剂、含戊醇和含二苯胺的无烟药的安定度的比较如下：

在75℃的干燥大气中加热同样时间，含2%二苯胺掺和剂的无烟药放出的气体量只有含8%戊醇掺和剂的无烟药的$\frac{1}{4}$。在110℃的温度下，含二苯胺无烟药的安定度比含戊醇的无烟药的安定度高2.5倍。

用1.5%二苯胺作掺和剂的无烟药，在75℃下的大气中加热时，只在512天后才显示分解迹象，而含2%戊醇的无烟药在122天后就开始分解。在75℃的潮湿大气中，含2%二苯胺的无烟药比含8%戊醇的无烟药分解慢得多（至少慢4倍）。

某研究者[66]通过测量“新”无烟药及部分分解的无烟药燃烧时放出的热量来确定在40～110℃温度下无烟药分解的程度。根据这个差值，该研究者计算了分解时所放出的热量，并采用这个方法测定了无安定剂的无烟药（AT）和含戊醇的无烟药（AM）及含二苯胺的D无烟药的性能，得到了图196所示的曲线，这些曲线形状的特点是具有无烟药从缓慢分解转变到快速分解的转折点。按照该研究者的观点，剧烈分解和曲线的突然转折点相符，该点发生在具有抑制分解特性的初始期之后，而这种特性随所加安定剂的类型而改变。

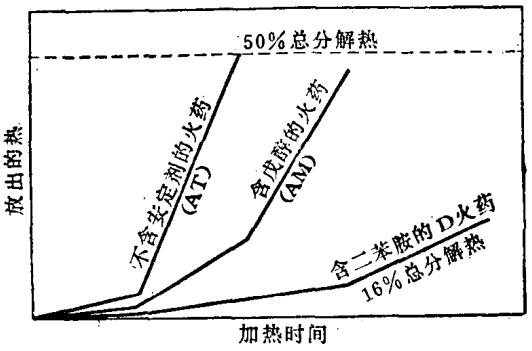


图196 戊醇和二苯胺对硝化纤维素无烟药安定度的影响[66]

研究证明，二苯胺的碱性很弱，不能水解硝化纤维素，但是它们足以中和任何酸性产物，这些酸性产物来自硝化纤维素中的杂质的分解，或来自残余溶剂的氧化，甚至来自硝化纤维素本身的分解。还曾证实，如果二苯胺的量超过5%，则二苯胺的碱性可对无烟药产生不良的影响。而使用1.0～2.5%的二苯胺时，安定效果最佳。

二苯胺和其它安定剂的含量对无烟药安定度影响的广泛研究结果列于表174中。

最近有人[67]测定了含1.02～7.8%二苯胺的硝化纤维素无烟药在110℃下的安定度。他们测定了加热160小时后的无烟药中离析出的硝化纤维素的含氮量（表174）。样品中二苯胺的初始含量为7.8%；在110℃下，加热180小时后，降至1%。

大量二苯胺对小粒（步枪）无烟药的弹道性能特别有害。这就是在这些无烟药中只采用0.5～1.0%的二苯胺，而在缓燃的炮药中采用1.5～2.0%的二苯胺的原因。

表174　二苯胺含量对硝化纤维素无烟药安定度的影响

在100℃下加热的时间	二苯胺的含量（%）			
	1.02	2.2	3.75	7.8
	硝化纤维素的含氮量（%）			
0小时（新无烟药）	12.82	12.89	12.76	12.58
160小时	11.89	13.01❶	11.14	10.13

❶ 含氮量增加，恐有错误。——译者注

由于二苯胺能水解硝化甘油，所以它不用作含硝化甘油的无烟药的安定剂。二苯胺还能使多硝基芳香族化合物分解，因此，它也不能在含这种化合物的无烟药中使用。

战时，由于无烟药很快被使用掉，二苯胺的量可以降到0.5%，甚至0.25%。这种无烟药应加入象红染料一类物质作标记，以便在战后对其重新检验和迅速使用或烧毁。第一次世界大战后，由于贮存这种无烟药造成了许多事故。例如，在波兰(1924及1927年)和法国（1928年）都曾发生过弹药库的爆炸。

二苯胺不仅起安定剂的作用，而且还是无烟药中发生氧化和分解过程的指示剂。很早以前人们就已注意到，含二苯胺的无烟药，在某种条件下，其颜色由鲜绿色（或浅蓝色）变到深蓝色，或几乎变到黑色，有时也变到黄色和棕色，亦即：

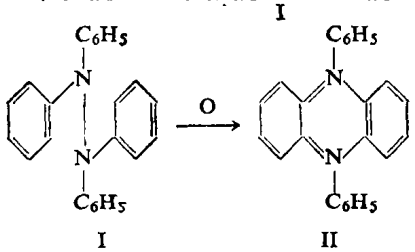
① 如果无烟药含大量溶剂，并露置在热空气的作用下（例如在50～60℃温度下干燥时），它就变成深蓝色。有些研究者[68~70]证明，这是由于残留醚和大气中的氧形成的过氧化物使二苯胺氧化的结果。

② 如果无烟药含微量金属，或与铁、铜、锌之类金属接触，它便变蓝。在无烟药中存在的微量金属，有时使金属颗粒四周生成蓝色斑点。无烟药同金属衬里的壳体内表面上的金属相接触的地方，有时也显蓝色。

无烟药颜色变深不一定表示分解，但它说明，某些二苯胺已发生变化和已消耗掉，并生成了新产物。这就可能降低无烟药的安定度，因此这种无烟药通常不再作为军用。

为寻求二苯胺在无烟药中变化的机理，人们进行过许多研究。文献[70]报导，在氧化剂，特别是从醚中生成的过氧化物的作用下，二苯胺进行下列反应，生成四苯肼（Ⅰ）和二苯吩嗪（Ⅱ）：

$$2(C_6H_5)_2NH \rightarrow \underset{\text{I}}{(C_6H_5)_2N{-}N(C_6H_5)_2}$$

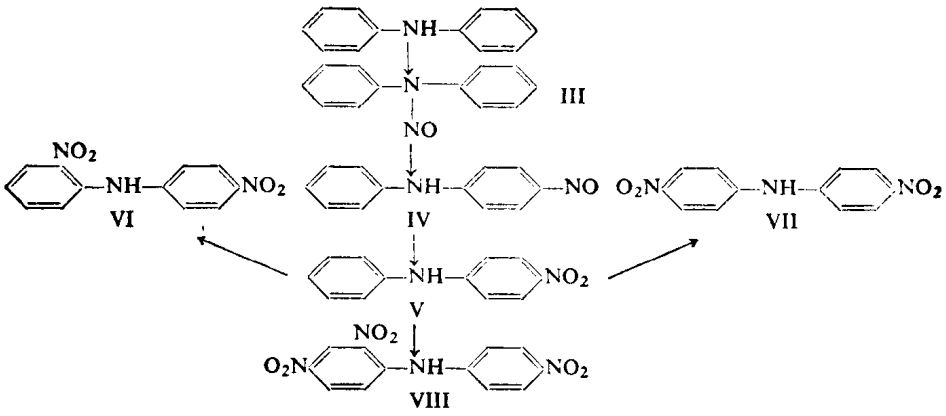


I　　II

按照文献[70]作者的意见，二苯吩嗪（Ⅱ）使无烟药变暗。

文献[71]报导，无烟药中的二苯胺进行下列反应：

首先生成的N-亚硝基二苯胺（Ⅲ），实验证明，它和二苯胺本身几乎一样也是一种良



好的安定剂。而上述各物质，没有一个能使无烟药强烈着色。

文献〔71〕的作者还设计了在无烟药中检定这些物质的方法。如果自无烟药得到的醇萃取物含有二苯胺，则它与过硫酸铵作用生成蓝色，而N-亚硝基二苯胺与这种试剂作用不变色。二苯胺与N-亚硝基二苯胺混合物所呈现的颜色强度明显地取决于二苯胺的浓度。另外，N-亚硝基二苯胺与浓硫酸作用产生深蓝色。

N-亚硝基二苯胺的另一个试验，是用1%的α-萘胺醇溶液处理它的醇溶液，接着加热，这时产生橙色。

N-亚硝基化合物和无机酸（包括无烟药分解所产生的硝酸）作用能发生重排，生成对位亚硝基二苯胺（Ⅳ），后者易于氧化成对位硝基二苯胺（Ⅴ）。进而，它在无烟药中可生成多硝基的产物，即二硝基衍生物（Ⅵ）和（Ⅶ）及三硝基衍生物（Ⅷ）。在65℃下，把美国仲棉无烟药样品在密闭器皿中加热240天，可从中离析出2，4，4′-三硝基二苯胺。在加热终了时，无烟药放出了棕色的氮氧化物。

人们通常认为，二苯胺完全转变成N-亚硝基二苯胺的无烟药是适于储藏的。但是，当N-亚硝基二苯胺消失而转变成硝基化合物时，由于无烟药缺乏安定剂，应认为该无烟药不再适于储藏。

已经生成了二苯胺的硝基衍生物的无烟药呈红黄色或棕色。

将硝化纤维素无烟药中的二苯胺转化产物在硅胶上所作的色层分析表明〔72〕，二苯胺可以转变成六硝基二苯胺。如果将无烟药保持在71℃下加热258天，那么有 $\frac{1}{2}$ 到 $\frac{2}{3}$ 的二苯胺转变成硝基衍生物。

以前应用的或现在仍然实用的安定剂可分为无机和有机两类。

7-3-2 无机安定剂

早在1867年，阿贝尔〔73〕就认识到，硝化纤维素在酸性介质中有分解的趋向，并提出加入碳酸钠来中和无烟药或硝化纤维素和硝化甘油本身的杂质分解生成的酸性产物。但是，无烟药中碳酸钠超过2%是有害的——由于碳酸钠的强碱性反应，会损害无烟药的安定度。

因此，曾企图使用碱性较弱的碳酸氢钠。人们发现1%的碳酸氢钠对硝化纤维素无

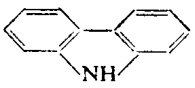
烟药的安定度没有明显影响，而对含凡士林的硝化甘油无烟药，则无疑是有益的。有人[17]指出，含凡士林和 $NaHCO_3$ 的硝化甘油无烟药经过 20 年的储藏后，并无分解迹象；但不含 $NaHCO_3$ 的相同无烟药则显示了明显的分解，贮藏 5 年后曾几次自燃。

常常在安定处理的末期把碳酸钙加到硝化纤维素中，这对无烟药的安定度是有利的。但是，只有在大量使用时，它的作用才明显。有人报导，含 0.1% $CaCO_3$ 的无烟药，在94℃下，在密闭器皿中，可耐热 4.5 小时，即时放出氮氧化物。20小时后，失重 19.7%。而含 6% $CaCO_3$ 的同样无烟药，则在 94℃下加热 200 小时，失重不超过 0.4%。然而，不宜向药料中加入大量非爆炸性物质，以免损害弹道性能。碳酸镁的作用和碳酸钙类似。

德国在第二次世界大战中用的最新的硝化甘油无烟药曾加入氧化镁。加入 0.25% 的 MgO 可显著改善无烟药的安定度，还能促使药团易于压伸。MgO 可能是最有效的无机安定剂。

7-3-3 有机安定剂

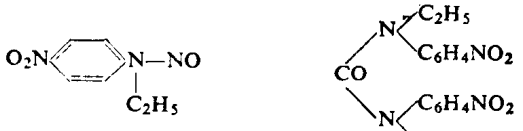
除了二苯胺外，还试验了许多其它用作安定剂的有机碱。其中有些（例如苯胺）只在第一次世界大战期间短期地使用过，这主要是因为二苯胺供应不足。由于苯胺的碱性太强，所以对安定度不利。此外，用结构类似二苯胺的咔唑获得了相当良好的结果。



有人[74]报导，法国曾在 15 年内进行了许多试验，将各种安定剂的效果进行了比较，其结果示于表 175 中。除了戊醇和二苯胺外，还试验了 N-亚硝基二苯胺(二苯基亚硝胺)、咔唑、二苯基苯酰胺、硝基萘和萘的作用。试验时，无烟药系储藏在 40℃、60℃ 或 75℃ 下。当无烟药显示强烈分解迹象并放出氮氧化物时，试验即停止。这也可从样品中离析出来的硝化纤维素含氮量的遽降而得到证明。

不挥发性溶剂（“胶化剂”），例如樟脑和邻苯二甲酸二丁酯●，对无烟药也有一定的安定作用。在这方面，含氮的物质特别适用：如脲的取代衍生物（中定剂或卡巴买特，阿卡迪特）和尿烷的取代衍生物（见 486 页）。曾发现，当无烟药分解时，中定剂被硝基化，生成相应的硝基衍生物。显然，此时在芳香环中引入了硝基。有人[75]测得，无溶剂硝化甘油无烟药的中定剂（卡巴买特）可转变成能随蒸汽挥发的和不随蒸汽挥发的物质。

随蒸汽挥发部分主要是对硝基苯基乙基亚硝胺（Ⅰ），不随蒸汽挥发部分是二硝基中定剂（Ⅱ）：



Ⅰ　　Ⅱ

● 原文为butyl phthalate，可能是dibutyl phthalate之误。——译者注

像凡士林（在柯达型硝化甘油无烟药中所加的）、蓖麻油和松香这类物质也能作为无烟药的安定剂。

有人[17]根据无烟药失重系数$\left(\text{即单位时间内无烟药的失重}\frac{\Delta m}{\Delta t}\right)$，报导了如下的

表175 各种有机安定剂的效果

在40℃下储藏的时间(天)	0	387	843	1174	2991	3945	4016
安定剂	硝化纤维素的含氮量(%)						
无安定剂	12.63	—	12.48	9.25	—	—	—
2%戊醇	12.65	—	12.43	12.55	12.46	—	10.81
8%戊醇	12.60	—	12.46	12.57	12.44	—	12.40
1%二苯胺	12.60	—	12.48	12.58	12.57	—	12.58
2%二苯胺	12.48	—	12.40	12.46	12.47	—	12.52
5%二苯胺	12.52	12.59	—	—	—	12.36	—
10%二苯胺	12.52	12.45	12.40	—	—	—	—
在60℃下的储藏时间(天)	0	146	295	347	1059	2267	3935
安定剂	硝化纤维素的含氮量(%)						
无安定剂	12.65	9.15	—	—	—	—	—
2%戊醇	12.65	12.35	—	9.2	—	—	—
8%戊醇	12.60	12.34	—	12.41	10.0	—	—
1%二苯胺	12.60	12.36	—	12.51	—	—	—
2%二苯胺	12.48	12.27	—	12.41	—	—	—
5%二苯胺	12.52	—	12.26	—	—	—	11.62
10%二苯胺	12.52	—	12.03	—	—	—	10.82
在75℃下的储藏时间(天)	0	86	231	312	516	652	667
安定剂	硝化纤维素的含氮量(%)						
2%戊醇	12.71	11.97	—	—	—	—	—
1%二苯胺	12.60	12.26	—	12.39	11.94	—	—
2%二苯胺	12.48	12.18	—	12.40	—	12.02	—
5%二苯胺	12.52	—	12.06	—	—	—	11.65
10%二苯胺	12.52	—	11.52	—	—	—	11.00
在75℃下的储藏时间(天)	0	55	146	312	419	493	—
安定剂	硝化纤维素的含氮量(%)						
1%二苯胺	12.54	12.38	12.41	12.46	12.36	12.40	12.14
2%二苯胺	12.51	12.61	12.41	12.42	12.36	10.73	—
10%二苯胺	12.61	12.22	12.15	12.07	11.93	11.72	11.53
在75℃下储藏时间(天)	0	60	85	108	197	377	633
安定剂	硝化纤维素的含氮量(%)						
2%戊醇	12.57	12.44	12.31	—	—	—	—
1.25%咔唑	12.55	12.47	—	12.46	11.44	—	—
10%咔唑	12.53	12.43	—	12.37	12.40	12.07	11.90

（续）

75℃下储藏时间(天)	0	31	50	62	87	227	556
安 定 剂	硝化纤维素的含氮量(%)						
1.5%二苯基苯酰胺	12.52	12.47	11.65	—	—	—	—
10%二苯基苯酰胺	12.52	12.40	—	—	12.53	—	—
1.5%一硝基萘	12.66	12.50	—	—	—	—	—
10%一硝基萘	12.64	12.40	—	12.07	—	—	—
1.5%萘	12.66	12.52	12.19	—	—	—	—
10%萘	12.63	12.46	—	—	—	12.46	12.52

比较数据，用以判断无烟药的安定度。用丙酮作溶剂，由10份强棉和8份硝化甘油组成的无烟药的失重系数列在表176中。

表 176

安定剂类型	安定剂量	$\frac{\Delta m}{\Delta t}$
无安定剂	—	0.77～1.05
凡士林	0.8份	0.31
松香	0.8份	0.30
中定剂	0.8份	0.28

系统的研究证明[76]，加入芳香族硝基化合物能显著地提高硝化纤维素和硝化纤维素无烟药的安定度。例如，含13.4%N的硝化纤维素，在120℃下加热5小时测得其pH=2.28；但当加入9.1%的对硝基甲苯时，pH=2.89；加入9.1%的2,4-二硝基甲苯时，pH=3.17；加入9.1%的2,4,6-三硝基甲苯时，pH=3.34。采用与上述相同的样品在定容下加热（134.5℃）时（泰利阿尼试验），纯硝化纤维素经32.5分钟后，加入9.1%对硝基甲苯的硝化纤维素经44.5分钟后，加入9.1% 2,4-二硝基甲苯的硝化纤维素经48.5分钟后，加入9.1% 2,4,6-三硝基甲苯的硝化纤维素经52.5分钟后，分解产物的压力都为109毫米汞柱。上述的硝基化合物不影响硝化甘油的安定度。

载于表175中的实验表明，硝基萘、二硝基萘和三硝基萘也具有安定作用。反之，无烟药中混入硝胺（例如特屈儿）则有害于安定度。

7-3-4 假 安 定 剂

由于有些物质能掩蔽安定度试验结果，因而它们似乎能使无烟药安定。这些物质中的一个就是氯化汞(升汞)。有人[77]提出，将升汞加入硝化纤维素中，可防止霉菌在潮湿硝化纤维素上的扩展。用含升汞的硝化纤维素进行纯度和安定处理的正确性试验，获得了意外的结果，甚至安定处理最差的硝化纤维素也不使阿贝尔耐热试验的标准试纸显色。有一个时期，曾把0.02～0.03%的升汞加到无烟药中，和把0.05%的升汞加到标记热带国家使用的无烟药中，这大大妨碍了对真正安定剂的研究。以后发现，氯化汞在硝化纤维素的作用下，部分还原，且汞在耐热试验期间（通常在65～82℃下）挥发，并在试纸上与氮氧化物生成的碘化合，形成无色的碘化汞。

实验指出，大气中少量汞的蒸发足以使碘化钾淀粉试纸脱色，例如，把 0.2 克硝酸钡与 0.8 毫克汞的混合物加热至80°C时，便立即使试纸脱色。

参 考 文 献

1. C. F. SCHÖNBEIN, *Sitzungsber. Naturforsch. Ges. Basel* 7, 27 (1846).
2. J. H. PELOUZE, *Compt. rend.* 23, 809, 837, 861, 892 (1846).
3. LENK VON WOLFSBURG, according to S. J. ROMOCKI, *Geschichte der Explosivstoffe*, Bd. II, Oppenheim, Berlin, 1896.
4. E. SCHULTZE, *Deutsche Industrie-Ztg.* 10, III, 1865; *Das neue chemische Schiesspulver*, Berlin, 1865.
5. HARTIG, *Untersuchungen über den Bestand und die Wirkungen der explosiven Baumwolle*, Braunschweig, 1874.
6. F. VOLKMANN, Austrian Pat. 21/208, 21/257 (1871); also according to O. GUTTMANN, *Zwanzig Jahre Fortschritte in Explosivstoffen*, Berlin, 1909; *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* 4, 16 (1909).
7. D. SPILL, Brit. Pat. 1739 (1879).
8. W. F. REID, Brit. Pat. 619 (1882).
9. W. WOLF and F. FÖRSTER, Ger. Pat. 23808 (1883).
10. M. VON DUTTENHOFER, according to H. BRUNSWIG, *Das rauchlose Pulver*, de Gruyter, Berlin–Leipzig, 1926; Brit. Pat. 6022 (1887); 8776 (1902).
11. P. VIEILLE, *Mém. poudres* 3, 9, 177 (1890); 4, 256 (1891); 7, 19, 30 (1894); 11, 157 (1901); 15, 61 (1909–1910); *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* 6, 181, 303, 327, 441, 464 (1911).
12. D. I. MENDELEYEV, *Sochinenya*, Vol. 9, Izd. Akad. Nauk SSSR, Leningrad-Moskva, 1949; *Morskoy Sbornik* 268, 38 (1895); 272, 39 (1896); *Bull. Soc. d'encour. Sci.* [4], 10, 1100 (1893); *Engineering* 63, 180 (1897).
13. A. NOBEL, Brit. Pat. 1471 (1888).
14. F. A. ABEL and DEWAR, Brit. Pat. 5614 (1889).
15. C. CLAESSEN, Ger. Pat. 256572 (1910–1913).
16. H. GALLWITZ, *Die Geschützladung*, Heereswaffenamt, 1944, according to Technical Report PB 925, U.S. Dept. of Commerce, Washington.
17. H. BRUNSWIG, *Das rauchlose Pulver*, de Gruyter, Berlin–Leipzig, 1926.
18. O. POPPENBERG and STEPHAN, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* 4, 281, 305, 388 (1909).
19. ANDREW NOBLE, *Proc. Roy. Soc. (on)* A [illegible], 8 (1906).
20. H. C. KNIGHT and D. C. WALTON, *Ind. Eng. Chem.* 18, 287 (1926).
21. According to M. E. SEREBRYAKOV, *Vnutrennaya ballistika*, Oborongiz, Moskva, 1962.
22. A. F. BELAYEV and YA. B. ZELDOVICH, according to M. E. SEREBRYAKOV [21].
23. E. K. RIDEAL and A. J. B. ROBERTSON, *IIIrd Symposium on Combustion*, p. 536, Williams & Wilkins, Baltimore, 1949.
24. J. D. HUFFINGTON, *Nature* 165, 840 (1950); *Trans. Faraday Soc.* 47, 864 (1951).
25. D. R. CAMERON, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed. R. E. KIRK and D. F. OTHMER, Vol. 6, Interscience, New York, 1951.
26. R. KLEIN, M. MENSTER, H. v. ELBE and B. LEWIS, *J. Phys. Chem.* 54, 877 (1950).
27. J. TAYLOR, *Solid Propellants and Exothermic Compositions*, Newnes, London, 1959.
28. H. KAST, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* 15, 196 (1920).
29. T. URBAŃSKI and T. GALAS, *Wiad. Techn. Uzbr.* 34, 501 (1939); *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* 34, 103 (1949).
30. L. MÉDARD, *Mém. artill. franç.* 18, 277 (1939).
31. E. BURLOT, *Mém. artill. franç.* 23, 183 (1949).
32. H. NASH, *Army Ordnance* 11, 293 (1931); *Mém. artill. franç.* 12, 765 (1931).
33. A. LANGEVIN and P. BIQUARD, *Mém. poudres* 26, 255 (1934–1935).
34. F. W. BROWN, D. J. KUSLER and F. C. GIBSON, U.S. Bureau of Mines Report 3852 (1946).
35. F. MORRIS, *Engineering* 49, 73 (1947).
36. Comité Scientifique des Pouáres.
37. J. ROSZKOWSKI, *Z. physik. Chem.* 7, 485 (1891).
38. H. F. COWARD and F. J. HARTWELL, *Safety in Mines Research Board, London* 19 (1926).
39. H. DAUTRICHE, *Compt. rend.* 146, 535 (1908).
40. J. FAUVEAU and LE PAIRE, *Mém. poudres* 25, 142 (1932–1933).
41. M. PRETTRE, *Mém. poudres* 25, 160, 169, 531 (1932–1933).
42. R. N. PEASE, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 5106 (1930).

43. K. F. BONHOEFFER and H. REICHARDT, *Z. physik. Chem.* A139, 75 (1928).
44. L. J. AVRAMENKO and V. N. KONDRATYEV, *Zh. eksp. teor. fiz.* **7**, 842 (1937).
45. V. N. KONDRATYEV, *Kinetika Khimicheskikh gazovykh reaktsii*, Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskva, 1958.
46. J. DWYER and O. OLDENBERG, *J. Chem. Phys.* **12**, 351 (1944).
47. R. G. W. NORRISH and G. PORTER, *Nature* **164**, 658 (1949); *Proc. Roy. Soc. (London)* **A210**, 439 (1952).
48. R. G. W. NORRISH, G. PORTER and B. A. TRUSH, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A216**, 165 (1953); **A227**, 423 (1955).
49. R. G. W. NORRISH, XVI Congrès de Chimie Pure et Appliqué, Paris, 1957, *Experientia Suppl.* VII, 87 (1957).
50. According to V. RECCI, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **1**, 285 (1906).
51. A. BUISSON, *Le problème des poudres*, Dunod & Pinat, Paris, 1913.
52. W. ŚWIĘTOSŁAWSKI, T. URBAŃSKI, H. CAŁUS and M. ROSIŃSKI, *Roczniki Chem.* **17**, 444 (1937).
53. W. ŚWIĘTOSŁAWSKI and J. SALCEWICZ, *Roczniki Chem.* **14**, 621 (1934).
54. C. STORM, *Army Ordnance* **9**, 230 (1929).
55. G. DE BRUIN and P. F. M. DE PAUW, *N.V. Koninklijke Nederlandsche Springstoffenfabrieken* **3, 4** (1926); **6** (1927); **8** (1928); **9** (1929).
56. A. ANGELI and Z. E. JOLLES, *G. Chim. Ind. ed Appl.* **14**, 65 (1932).
57. Z. E. JOLLES and M. SOCCI, *G. Chim. Ind. ed Appl.* **15**, 113 (1933).
58. G. DE BRUIN, *N.V. Koninklijke Nederlandsche Springstoffenfabrieken* **5** (1927).
59. A. ANGELI, *Atti reale accad. Linzei, Roma* **23**, 20 (1919).
60. D. BERTHELOT and GAUDECHON, *Compt. rend.* **153**, 1220 (1911).
61. P. VIEILLE, *Mém. poudres* **5**, 81 (1892).
62. E. BERGMANN and A. JUNK, *Z. angew. Chem.* **17**, 1022 (1904).
63. M. TONEGUTTI and B. DEBENEDETTI, *Ann. Chim. Applicata* **22**, 627 (1932).
64. A. NOBEL, Ger. Pat. 51471 (1889).
65. A. G. GORST, *Porokha i vzryvchatyye veshchestva*, Oborongiz, Moskva, 1949.
66. E. BERGER, *Bull. soc. chim. France* [4], **11**, 1 (1912).
67. P. DEMOUGIN and M. LANDON, *Mém. poudres* **26**, 273 (1934–1935).
68. J. DESMAROUX, *Mém. poudres* **21**, 238 (1924).
69. M. MARQUEYROL and H. MURAOUR, *ibid.* **21**, 259 (1924).
70. M. MARQUEYROL and P. LORIETTE, *Mém. poudres* **21**, 277 (1924).
71. T. L. DAVIS and ASHDOWN, *Ind. Eng. Chem.* **7**, 674 (1915).
72. W. A. SCHROEDER, E. W. MALMBERG, L. L. FONG, K. N. TRUEBLOOD, J. D. LANDERL and E. HOERGER, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2818 (1949).
73. F. A. ABEL, *Trans. Roy. Soc.* **157**, 181 (1867).
74. M. MARQUEROL, *Mém. poudres* **23**, 158 (1928).
75. H. LECORCHÉ and P. L. JOVINET, *Mém. poudres* **23**, 147 (1928); *Compt. rend.* **187**, 1147 (1928).
76. T. URBAŃSKI, B. KWIATKOWSKI and W. MIŁADOWSKI, *Przemysł Chem.* **19**, 22 (1935); *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **32**, 1 (1937).
77. E. SELL, *Arbeiten Kaiserl. Gesundh. Amt* (1888).

第八章　无烟药的制造

§8-1　引　　言

本章不广泛涉及现有制造无烟药的所有方法。下文所述的无烟药的制造方法应只看成是某些典型的方法，这些方法过去使用过，或者现在仍在使用，但是，它们的变化都是很大的。还应记住，某些较新的方法还保密。作者尽可能地着重叙述不同国家所采用的方法的差异。

硝化纤维素无烟药可以分成半胶质、几乎全胶质及舒尔泽（Schultze)型无烟药三种。半胶质无烟药由两类硝化纤维素（在醇醚混合溶剂中不溶的和可溶的）组成；几乎全胶质的无烟药由很易溶于醇醚混合溶剂的仲棉制成；舒尔泽型无烟药由很少量胶质硝化纤维素和无机盐组成。目前，舒尔泽型硝化纤维素无烟药意义不大，很少使用，因此只作简略讨论。

用像丙酮、醋酸乙酯等这样的溶剂来完全胶化的硝化纤维素无烟药，在若干国家也曾经为人们熟知和制造过，但由于它们有许多缺点：溶剂成本高，无烟药难于点火以及制造中的许多困难（药团粘度高，很容易粘附于金属表面而难以压伸和压延），因此它们只时行了一个时期。

球形药是采用醋酸乙酯而达到全胶质结构的现代无烟药的一个例子。

曾经使用过而最后不再使用的另一类硝化纤维素无烟药是含无机盐〔例如硝酸钾或硝酸钡（如法国的T无烟药含2%硝酸钾)，或重铬酸盐（如法国的J无烟药含14%重铬酸铵和3%重铬酸钾)〕的半胶质硝化纤维素无烟药。重铬酸盐无烟药对摩擦非常敏感，它的粉尘含有毒的重铬酸盐。

无烟药中最重要的两种是半胶质硝化纤维素无烟药和无溶剂硝化甘油无烟药。硝化甘油无烟药可分为有挥发性溶剂和无挥发性溶剂两类。

§8-2　硝化纤维素无烟药

8-2-1　命　名　法

半胶质无烟药在每个国家是按照它们的使用目的来命名的。在苏联[1]，步枪药用前一个字母B（俄文的V，来自“Vintovka”即步枪这一个单词)表示，后跟的另一个字母表示使用的弹丸的类型，因此，轻弹丸药用BA(俄文的VL)命名，重弹丸药用BT(VT的俄文)命名。

此外，野战炮用的管状和多孔无烟药用分数表示，其中分子表示以$\frac{1}{10}$毫米为单位的燃烧层厚，分母表示孔数。这些数目之后的TP(TR的俄文)表示该无烟药是管状药。例如，$\frac{10}{1}$TP指单孔管状药，燃烧层厚1毫米。同样，$\frac{9}{7}$TP指多孔管状药（7孔)，燃

烧层厚 0.9 毫米。

海军和海岸炮药也用分数命名，但是它的分子表示炮的口径（毫米），而分母则表示以内径计的炮管长度。例如，75/50表示 75 毫米口径用炮药，炮管长度为口径的 50 倍。

无烟药的批数，制造日期和工厂代号系置于药名末尾，例如 2/49Φ 是指在代号为 Φ（F的俄文）的工厂，于 1949 年生产的第二批无烟药。

在英国，早期硝化纤维素无烟药叫作单基药，即由一种爆炸成分制成。

在法国，硝化纤维素片状药（药条）是用字母 B 和表示它的用途的另一个字母来表示的。例如 BF 指步枪药（fusil），BnF 指较新的（nouveau）步枪药，BFP 指改进的步枪药，BC 指野战（campagne）炮药，BSP 指主要用于 75 毫米野战炮的榴弹炮（siège et place）药。最近，用于较大口径的军用炮中的无烟药用字母 BGC(gros calibre)表示，而用下标表示口径，例如 BGC_4，BGC_5 等，或简化为 BG_4，BG_5 等。海军炮药用字母 BM (marine)表示，也用下标表示口径：

无烟药	口径
BM_5 到 BM_7	100和138.6毫米
BM_5 到 BM_9	164.7毫米
BM_9 到 BM_{10}	194毫米
BM_7 到 BM_{13}	240和274.4 毫米
BM_{13} 到 BM_{17}	305毫米
BM_{13} 到 BM_{19}	340毫米

其它的字母和下标表示所使用的安定剂及其用量，例如 BM_7AM_8 指加入 8%戊醇使之安定的无烟药 BM_7。BSP D1.5 指加入 1.5%二苯胺使之安定的榴弹炮药。BM_5 无烟药，由于它通过约 2.3 毫米的药模压伸，因此是薄的，而 BM_{17} 无烟药则是通过约 7.5 毫米的药模压伸的。

在德国，硝化纤维素无烟药使用下列命名法：

SP——用于步枪的片状无烟药；

Gesch. Bl. P. (Geschütz Blättchenpulver)——用于 88 毫米炮的片状药；

Gr. Bl. P. 03(Grobes Blättchenpulver)——用于 150 毫米和210毫米炮的大片状药；

RG96、RP05用于96n/a(127 毫米长)的管状药；

RP97和99(Röhrenpulver)——用于 100 毫米炮的管状药；

RP07——用于 130 毫米炮的管状药；

Man RP(Manöver-Ringpulver)——野战炮用的空包环状无烟药。

据最近资料〔2〕报导，第二次世界大战期间所使用的德国的符号还表示尺寸成分等。用于管状药或带状药压伸的药模的直径尺寸用毫米表示，它们与实际的药粒尺寸不同。因为所有含挥发性溶剂的无烟药在烘干过程中会发生收缩，所以它们的尺寸比符号名称所表示的要小。

所有德国硝化纤维素无烟药用字母 N_Z 标记，它后面标以表示药粒形状及其尺寸的字母。

RP(Röhrenpulver) 是一种管状药，后面标注的数字(在括号中)表示管状药的长度、外

径和内径。例如：RP(150·2·1)是指150毫米长、外径和内径分别为2和1毫米的管状药。

St. P. (Streifenpulver)指带状药，例如St. P. 150·15·1是指150毫米长、15毫米宽、1毫米厚的药带。

Bl. P. (Blättchenpulver)指方片状药，与上述相同，后面标注的数字表示尺寸，例如Bl. P. (4·4·1)。

Rg. P. (Ringpulver)是环状无烟药，数字则表示其尺寸(厚度、外径、内径)，例如Rg. P. (3.25/5)。

Pl. P. (Plattenpulver)是片状药或盘状药，直径和厚度由数字表示，例如Pl. P. (50·0.2)。

N. P. (Nudelpulver)为圆柱形(macaroni)药，其长度和直径由后面括弧内的数字表示，例如N. P. (1.5·1.5)。

德国双基药也用表示它们热值的数字或字母来标记。硝化纤维素无烟药没有这种标记，因为所有各类硝化纤维素无烟药的热值都差不多。

德国双基药的命名将在相应章节——第495页叙述。

§8-3 硝化纤维素无烟药的制造

8-3-1 硝化纤维素的驱水

为安全起见，将硝化纤维素呈潮湿状态时运到工厂，而在它部分溶于醇醚混合物之前，又必须将水分除去，因为水分妨碍溶胀和溶解过程。

最初，水分系通过烘干硝化纤维素除去，但由于干燥的硝化纤维素对摩擦、冲击和静电非常敏感，所以烘干操作是危险的。悬浮在空气中、漏在地板上或暖气片上等的硝化纤维素粉尘特别危险，因此烘干湿硝化纤维素造成了许多事故。

现在制造硝化纤维素无烟药时，系用醇置换水。这个方法是资料〔3〕提出的，它广泛地用于许多国家[4,5]。尽管置换驱水的概念很简单，但这个过程颇为复杂。它受到像硝化纤维素在醇中的溶解度和硝化纤维素在醇中溶胀能力这些因素的影响。硝化纤维素在醇中的溶解度越低，用醇置换驱水越容易。但是，由于硝化纤维素的溶解度主要取决于含氮量，因此，高度硝化的硝化纤维素置换驱水较容易。

用醇使硝化纤维素置换驱水的优点在于，硝化纤维素中任何剩余的醇在后阶段都可包括在溶剂中。剩余醇量不仅取决于在驱水压滤机中所用的压力，而且也取决于硝化纤维素的类型，也就是，在含氮量较高的硝化纤维素中，剩余醇量稍大。从木纤维素制得的硝化纤维素在醇中比棉花制得的硝化纤维素容易溶胀，因此，前者保留的醇和水分都要多。

置换驱水过程主要是根据醇置换水的能力。但是，由于水总是不能被全部置换，因此醇将部分地与水混合。此外，硝化纤维素吸附了一些水分，不容易将其除去，因而使醇进一步稀释，以后新加的醇取代了稀释的醇，而硝化纤维素吸附的残留醇又与浓的醇混合，然后又被新加的醇取代，等等。这个过程可用从驱水装置中流出液体中醇浓度的变化来说明(图203～205)。

用醇置换硝化纤维素中的水还有另一个目的：它可以溶解和除去硝化纤维素中大部分

不安定的降解产物[6]。因此用置换法使水从硝化纤维素中除去，可以认为是一个附加的安定处理过程。

驱水工序的正确性，驱水时间及醇浓度的变化等在很大程度上取决于驱水所用的装置。回收醇的得率也取决于驱水装置，特别是所采用的方法。

1. 用离心机置换驱水

用离心机置换驱水是一种最简单的方法。可以使用各种类型的离心机，通常采用容量为 30 公斤硝化纤维素（以干量计）的机械传动离心机。但如果硝化纤维素仅仅被醇湿润，则由于它干得很快而可能进入传动齿轮中，故机械传动是有所危险的，因此设计了一种用水轮机传动的专用离心机（图 197 和198）。该离心机的筛筐可以用两个速度旋转：1000～1200转/分和 500～600 转/分。当加醇时，转速应降低，以后增大速度以除去液体。有些离心机有多孔板制的双重筛筐(图198)，两筛间的环状空间用结实的滤布衬里。筛筐装 60 公

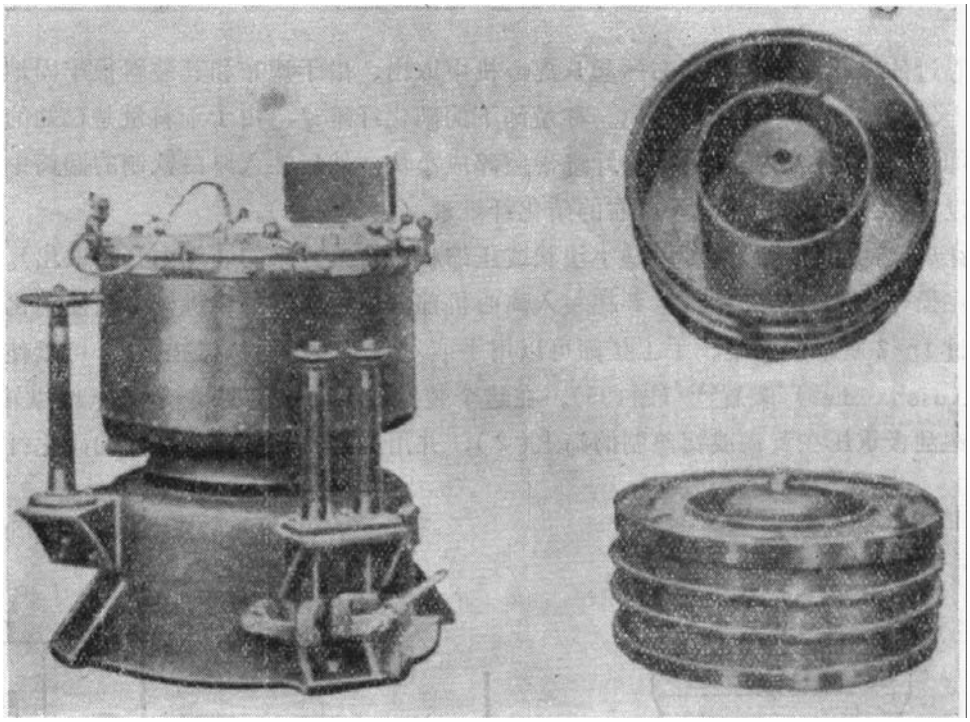


图197　用醇使硝化纤维素置换驱水的离心机[7]

图198　置换驱水离心机的筛筐[7]

斤（以干量计）湿硝化纤维素，滤布用作过滤层，以阻留筛筐中的硝化纤维素。

离心机装料后，用带固定夹的盖盖住。离心机的筛筐起动应轻缓。加醇管系通过盖上的专用小孔，插到轴和筛筐外壁空间。管上有许多对着筛筐外壁的喷孔。最初加入以前置换驱水所得的浓度为80%的醇，随后，筛筐运动加快，以除去一部分水和醇。再进一步分几次加醇，每次加醇时离心机速度应减慢，待加料后再加快速度。当排出的液体中，醇含量达到约 60%时，再加入 96%的新醇，并如上所述的重复这个操作 2～3 次，直到离心机流出的醇浓度达到92%为止。对于给定的离心机，每次用醇量由经验确定。

按上述方法，当离心机以 60 公斤硝化纤维素装料工作时，通常加入的醇有四部分：

Ⅰ．80%的醇约 40 升

Ⅱ．80%的醇约 40 升

Ⅲ．95%的醇约 30 升

Ⅳ．95%的醇约 30 升

硝化纤维素应离心至一定醇含量。一批硝化纤维素置换驱水约需 1 小时。

回收醇的最好方法是分别收集 60～70%的醇，然后进行精馏并收集 80%的醇，以用于下批硝化纤维素的置换驱水。每 100 公斤硝化纤维素驱水时消耗 95%的醇 125 升；其中 30～35 升仍留在硝化纤维素中，约 90 升借精馏回收。

驱水后，30～35%的醇仍留在硝化纤维素中，被用作以后的部分溶剂。最后一次离心应持续到硝化纤维素中残余醇含量保持恒定为止。据发现，某些种类的硝化纤维素（例如从木纤维素制得的）用离心法除去过量的醇是困难的。这时离心应持续略长的时间。如果硝化纤维素中含醇量太高，则在稀释的后阶段需要多加些溶剂，或改变其成分，以增大其醇含量。

离心过的硝化纤维素和滤布一起从离心机中取出。由于滤布和其装料很牢固地粘着在筛筐壁上，必须使用铝铲使其分离。称量卸下的硝化纤维素，由于干料量是已知的，因而醇含量即可得出。将醇湿润的硝化纤维素破碎成小块，然后装入厚白铁制的圆筒中，并牢固地加以密封。每筒装 20 公斤左右的硝化纤维素（以干量计）。

送往离心的硝化纤维素可以是小块状或压缩状（自运输来的装箱中直接取出）。为了使离心机在操作时具有均匀性，推荐在装入离心机前，用手工方法或机械方法使硝化纤维素搓筛通过 1～2 厘米的筛眼。手工搓筛可以用手或木桨进行。用机械搓筛时，可以使用努斯鲍默（Nussbaumer）装置[8]（图199）。在这个装置中，将固定在横轴（1）（绕纵轴旋转）上的青铜刮板重压在黄铜或铝丝制的筛上（2），并用旋转档板（3）将过筛的硝化纤维素装入袋中。

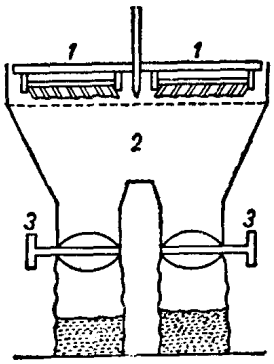


图199　驱水前硝化纤维素过筛用的努斯鲍默装置示意图

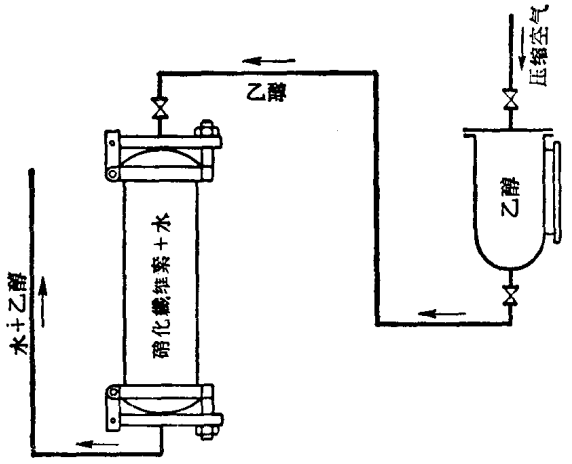


图200　用醇使硝化纤维素驱水的气动压滤机（压力渗滤机）示意图

2．在压滤机中驱水

使硝化纤维素置换驱水的另一个方法是使用气动压滤机或水压机（水压压滤机）。在气动压滤机（渗滤机）（图200）中驱水是先将在 5～8 大气压下从储槽中压出的湿硝化棉加入压滤机的圆筒中，然后关闭圆筒，并用 5～8 大气压的压缩空气从上方把醇压入。首

先是水，接着是稀释醇，最后是浓醇从下面流出。

在渗滤机中驱水后，硝化纤维素含约50%醇。此含量显然太大，因此，从圆筒中取出的硝化纤维素需再在水压机（100～200公斤/厘米^2）中加压，以使醇含量降至30～35%。此方法要求昂贵的设备，比用离心机或水压机驱水所需工作人员多，工时长，因此没有再行使用。

在水压机中驱水是目前通用的方法。香比诺（Champigneul）水压机（图201）是由绕纵轴旋转的4个圆筒和与圆筒运动相适应的4个冲头组成的。这些冲头能在垂直方向上运动并总是同等的连续工作，而各圆筒旋转，并各轮流取4个位置，即相当于四步不同的操作。水压机的作用情况示于图202。如图201所示的圆筒的排列示于截面图（Ⅰ）。截面图（Ⅱ）代表沿 $AOB'OA'OB$ 的一个平面上展现的所有4个圆筒。如图201所示，各冲头的直径均不相同，这一点是很重要的，因为在整个冲头上的压力是与 r^2（r＝冲头的半径）成比例的。诸圆筒的底组成一个不绕O轴旋转的固定下部（支座），下部有管状导管，使醇外流。

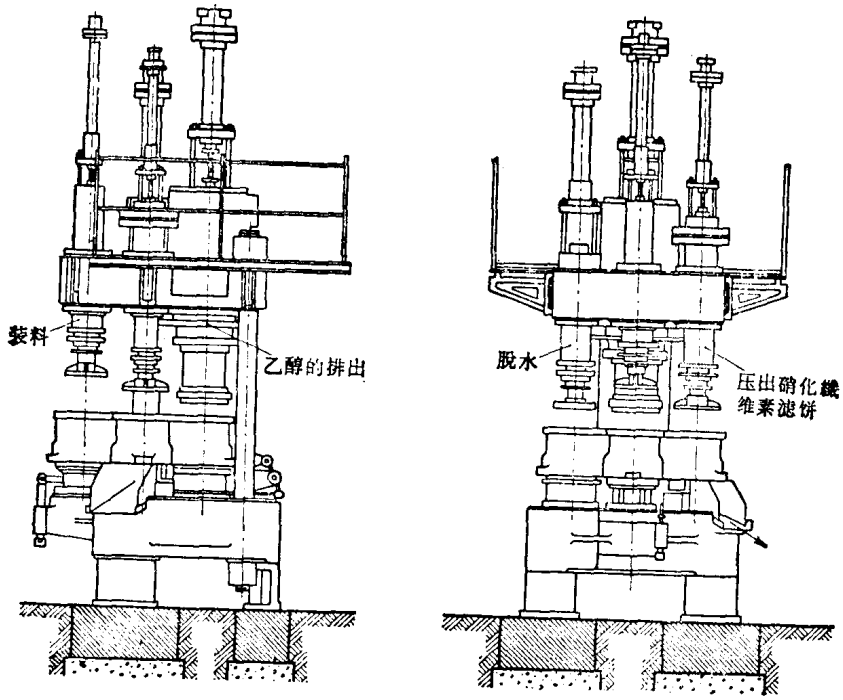


图201　硝化纤维素驱水用的香比诺水压机

操作过程如下：把黄铜筛和亚麻布盘放在位置（1）处的圆筒"底"上，然后从上面倾入20公斤（干料）湿硝化纤维素。通常采用各种硝化纤维素（强棉同弱棉一起）交替装填成层，这实际上是进行一次预混。上层和下层是由大量使用的硝化纤维素组成。用下冲头将硝化纤维素保持于一定位置，而当上冲头上升和下降时，随着装料的倒入，便撞击装料，迫使黄铜和亚麻布盘粘着装料的下表面。冲头的压力可在25～50公斤/厘米^{2}范围内变动。

当装料已在位置（1）处装入圆筒时，圆筒旋转90°，因而圆筒从位置（1）移到位置（2）。这时，具有许多排出醇和水的沟槽和导管的一个下冲头构成了该圆筒的底。此时将约20升95～96%精馏醇倒入压缩硝化纤维素层上，并在50～100公斤/厘米^{2}的压力下，用上冲头压过这一层，使水、稀醇和最后的浓醇通过下冲头上的导管流出。

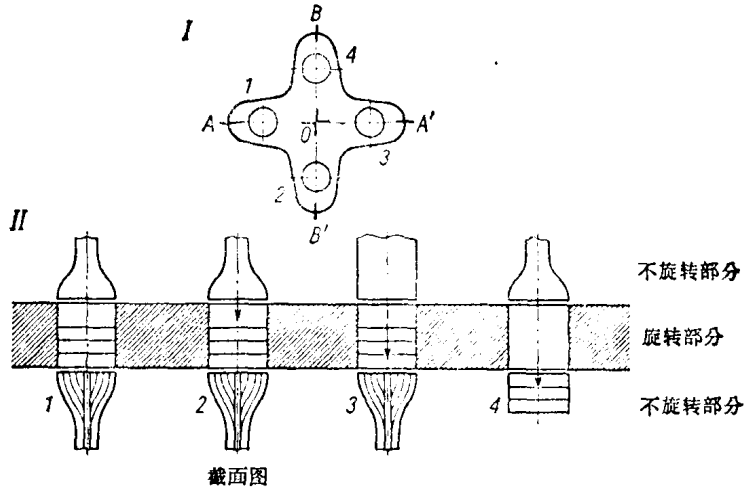


图202　驱水水压机中四个圆筒操作示意图

上冲头接触硝化纤维素层后，亦即把醇压过已驱水的物料后，上冲头升起，同时下冲头向下移动，因而圆筒又转过90°，从位置（1）开始移到位置（2）的冲头便到达位置（3）。在这里，下冲头又与导管相吻合，将醇排出。在位置（3）的上冲头直径最大，压力可达200～300公斤/厘米^2，它使硝化纤维素的醇含量降至30～35%。上冲头升起，下冲头下降后，圆筒又一次转过90°，即该圆筒从位置（3）转到位置（4）。在这里，上冲头把已驱水的硝化纤维素滤饼向下推出。除去黄铜筛和亚麻衬布（盘状），并用木制短槌破碎滤饼，使其迅速搓过粗（1～2厘米筛眼）黄铜筛。称量筛过的硝化纤维素来确定其含醇量。在用另一批硝化纤维素装料开始这个循环之前，应在位置（1）处的圆柱体底上放上筛和亚麻衬布（盘状）。

采用这种类型的水压机驱水妨碍回收稀醇，仅92～96%的醇用于驱水，低于一定浓度（通常50%）的废醇不再回收，较高浓度的醇则送去精馏。

文献〔9〕研究了硝化纤维素在香比诺水压机中的驱水过程，并得出了说明在圆筒内各位置上水和醇置换情况的曲线图。图203中的曲线表示圆筒在位置（2）时的驱水过程，该图的曲线Ⅰ表示废醇体积的变化，曲线Ⅱ表示废醇浓度的变化，曲线Ⅲ表示硝化纤维素含水量的变化，曲线Ⅳ表示压力计指示的压力。所有这些数值的变化均表示为时间的函数。

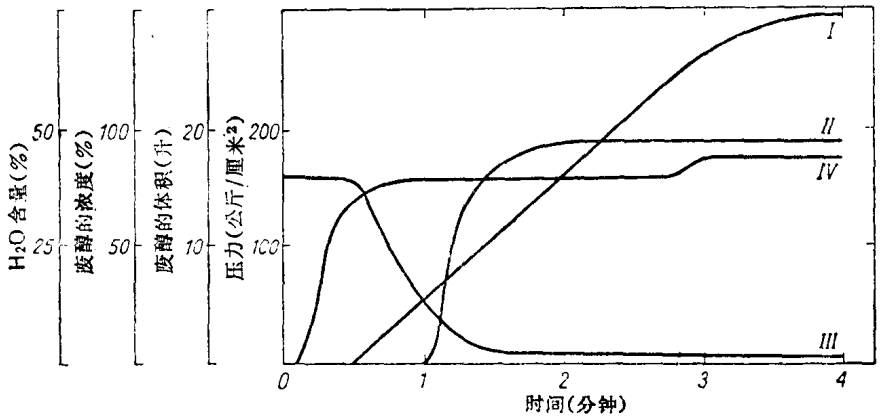


图203　香比诺水压机（圆筒的位置（2））中硝化纤维素驱水过程特性图

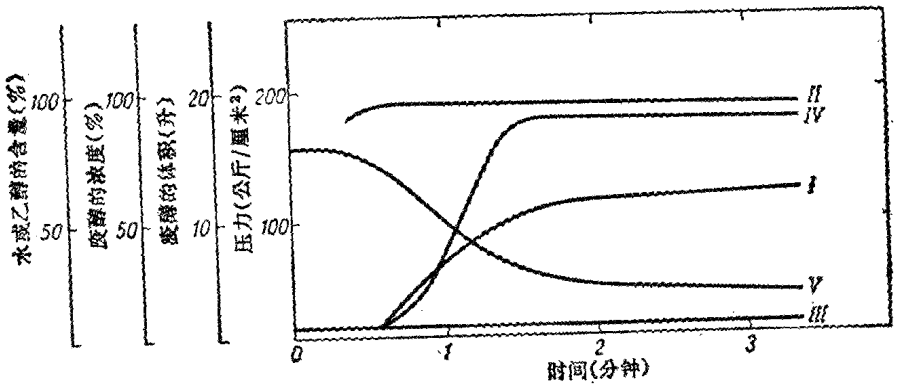


图204 香比诺水压机（圆筒的位置（3））中硝化纤维素驱水过程特性图

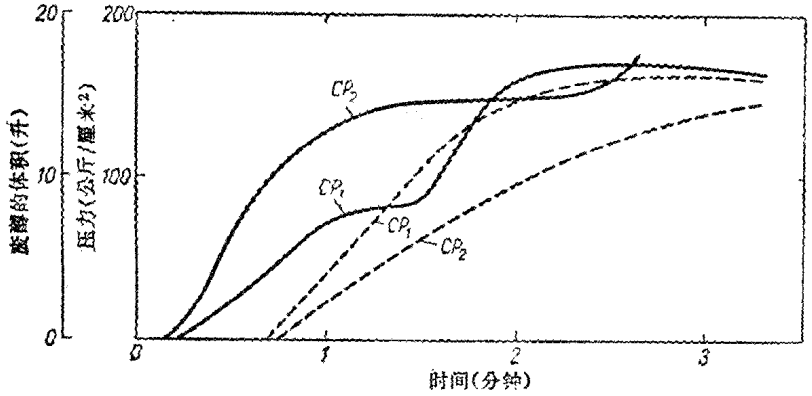


图205 CP_1和CP_2硝化纤维素驱水过程的比较

圆筒在位置(3)(醇分离)时的驱水过程示于图204，该图中曲线Ⅰ～Ⅳ跟图203中所表示的关系相同，另外，曲线Ⅴ表示硝化纤维素中醇含量的下降情况。

文献〔9〕还作出了表示CP_1硝化纤维素（有1.5%溶于醇中）和CP_2硝化纤维素（有5.2%溶于醇中)驱水间差异的曲线图（图205)。对于这两种硝化纤维素来说，图205表示了废醇的体积(虚线)和水压机中压力对时间的关系(实线)。该图说明，置换水所需的压力，强棉（CP_1硝化纤维素）比弱棉（CP_2硝化纤维素）较低。在CP_1中，醇的流出较快，这表明CP_1的驱水较CP_2较易。

文献〔9〕根据实验得出结论，最有利的装料法是将CP_2层放在圆筒底部，而CP_1层放在圆筒上部。

如上述各图所示，使用水压机驱水时，醇的浓度有非常明显的变化，并可在给定时间收集一定浓度的醇。通常约50%浓度的醇被收集和精馏。

资料〔10〕列举了表明香比诺水压机输出的下述特性数值。在水压机的一次工作循环中，得到20公斤硝化纤维素，它含约6公斤无水醇（占总重量的23%）和0.4公斤水（总重量的1.5%)。在工作的第一阶段中(圆筒位置1和2)，流出12～14公斤40～50%的稀醇，第二阶段（圆筒位置3）流出约7公斤93%的醇。一个循环持续达2分钟，每次驱水的装料量为20公斤，一小时约30次，即600公斤/小时。

按照资料〔9〕的计算，每100公斤硝化纤维素（干量）的驱水，需用110公斤93%的醇。在法国工厂中（1917年），其中平均有33公斤42～52%的废醇得到回收和精馏。

每1000公斤硝化纤维素（干量）驱水的功率消耗是13.5千瓦小时。

贝克（Becker）和范霍伦(Van Hüllen)〔克雷弗尔德（Krefeld)〕压滤机是另外一种设计。在这种压滤机中，先将未离心的湿硝化纤维素除去其含水量的20～30%，然后用醇使它进一步驱水。硝化纤维素的一部分驱水是在该压滤机中所用的螺旋送料器进行的。

3. 由驱水所得醇的精馏

来自驱水的醇含有一定量的硝化纤维素〔即它的可溶部分(大部分降解)〕，还含有一定量的悬浮体。实验证明，在来自离心机的1升70%的醇中约有2.2克溶解的硝化纤维素和1.3克悬浮的硝化纤维素——总共3.5克。但是，有时在醇中硝化纤维素的含量可达10～12克/升。

悬浮状的硝化纤维素容易通过过滤器，因此应把醇从废醇贮槽中倾析出去而使其与硝化纤维素分离，这样能使废醇中硝化纤维素的含量降至2～3克/升。在某些工厂中，用水(洗涤无烟药的水，因而含有少量醇)把醇稀释到约40%，以便更完全地除去醇中的硝化纤维素。用这个方法，能令一定量的硝化纤维素成为淤浆沉淀下来，待其沉降后，倾析出醇。但是，由于溶液中残留的硝化纤维素及其在醇中的微量悬浮体在蒸馏时延续加热的过程中容易分解，因此这个方法是麻烦的，不普遍使用。残留硝化纤维素在蒸馏釜中的分解经常造成爆炸。此外，由于硝化纤维素的分解，在蒸馏液中含有微量亚硝酸盐、硝酸盐、甚至氮氧化物。为了避免这种情况，在蒸馏釜中加入氧化钙是合理的（每100升醇加1公斤)，这能使硝化纤维素水解并中和水解产物。此外，蒸馏釜应尽可能经常地除去固体残留物。精馏时损耗约1.5%的醇。

8-3-2 硝化纤维素混合物的制备

用来制造无烟药的硝化纤维素必须根据硝化纤维素一章中讨论的规格，符合化学安定度、含氮量及醇醚混合物中溶解度的要求。

制造含挥发性溶剂的大多数半胶质硝化纤维素无烟药和目前的无溶剂硝化甘油无烟药，采用两种硝化棉的混合物，即不溶于醇醚混合物中的高氮量的强棉，和可溶于醇醚混合物中的低氮量弱棉。有些国家（美国和苏联）采用仲棉，而对于要求高氮量的无烟药则使用仲棉和强棉的混合物。

由于硝化纤维素是在含水状态（含水25～30%）贮存和称量的，因此，在组批前，应准确测定其水分含量。无烟药工厂接收的硝化纤维素通常是放在半密封的容器中，由于这些容器密封性都不是很均一的，因而，其水分含量容易发生某些变化，这给组批带来了更多困难，使准确性减小，甚至完全不合格。因此，为使硝化纤维素的水分平衡，可把硝化纤维素卸入混凝土槽〔能容5000到20000公斤硝化纤维素(干量)〕中，槽用装有橡胶封闭的薄铁盖牢固密封，并于其中贮存几天，然后再分析硝化纤维素的含水量、氮量及在醇醚混合物中的溶解度(干量)。要从几个地方取样，以使分析更可靠。

分析后，每种硝化纤维素（强棉、弱棉、仲棉）分别组批，并放入亚麻布袋中。为便利和安全起见，布袋装在气密的铁容器中（防止硝化纤维变干而成为粉末状）。硝化纤维素根据装料分批，装料量取决于所用设备的尺寸和类型。例如在法国，当在水压机中驱水时，硝化纤维素(CP_1和CP_2)总装料量为20公斤，而当在离心机中驱水时则为30公斤。

混合硝化纤维素的更现代的方法是在硝化纤维素工厂自己混合一定类型的硝化纤维素。这时系在混合槽的水中使两种类型的硝化纤维素混合，然后离心除水并用醇将混合硝化棉置换驱水。但是，这种方法给无烟药工厂带来了某些不便，即不能在一定限度内改变混合硝化棉组成（硝化纤维素的含氮量和总溶解度）。因此，无烟药工厂不得不限制可以改变的因素的数目，以获得所需弹道性能的无烟药。

当用溶剂处理硝化纤维素混合物时，只有弱棉溶解而变成胶质状态，强棉是以纤维态形式并入到胶态物质中的。因此，所谓醇醚混合物中硝化纤维素混合物的溶解度，是指混合物的总溶解度。

硝化纤维素的组批是将强棉和弱棉按比例称量，使能得到含氮量和总溶解度符合要求的混合物。

在计算混合物的成分时，可以借助下列规则。假定需要30%总溶解度的混合物，并由10%溶解度的强棉(CP_1)和95%溶解度的弱棉(CP_2)来配制，则为了制造该混合物，需要混合65份重量的CP_1和20份重量的CP_2。

CP_1 10 ↘↗ 65份重的CP_1，即76.5%

30

CP_2 95 ↗↘ 20份重的CP_2，即23.5%

合计85份，即100%

各组分混合后，这样得到的混合硝化棉的总氮量必须检验。

根据使用目的，硝化纤维素混合物的含氮量和溶解度必须保持在下列范围内(表177)。

硝化纤维素的含氮量越低和在给定溶剂中的溶解度越高，则用它制成的无烟药，燃烧越缓慢。因此，改变强棉与弱棉混合物的组成以获得所需的总溶解度，则可以把无烟药的燃速调整在一定范围内。例如在法国，对于现代步枪药，它的燃烧比加农炮药快，因此CP_1和CP_2的混合物是使得总溶解度为15～20%来平衡的；对于早期的无烟药Bn_3F〔贝尔步枪药（Le Bel rifle)〕，则是按总溶解度为25～30%来平衡的；对于小口径（75毫米)野战炮药，选择的总溶解度为30～35%；对于105毫米野战炮药和小口径海军炮药，总溶解度为40%；对于大口径炮药，则为40～50%。

表 177

	总溶解度	含氮量
步枪药	18～25%	13.1～13.3%
小口径炮药（90毫米以下）	25～35%	12.8～13.1%
大口径炮药	35～45%	12.5～12.9%

如果无烟药系由仲棉制得，则只有部分溶解于溶剂中（通常为60～70%），还有一定量的仲棉仍保持纤维状。

8-3-3 硝化纤维素的部分溶解

制造硝化纤维素无烟药时，使用了挥发性溶剂，也就是重量比约为2:1的醇与醚的混合物。

采用的醇（通常精馏到95～96%）必须不含酸，中和100厘米^{3}醇的试样(以酚酞为指示剂）所须0.1NNaOH的量不得超过1.6厘米^3。更多的酸含量是有害的，因为它会影响

无烟药的安定度并使无烟药颜色变深。醇不应含亚硝酸酯。硝化纤维素无烟药工厂应设有蒸馏醇的设备。

普通工业用的醚很纯，足以用来与醇混合。醚中酸含量不应超过 40 毫克/升（以 H_2SO_4 计），也不应含亚硝酸酯。硝化纤维素无烟药工厂必须有生产醚的装置。

在法国，制造硝化纤维素无烟药用两类醇-醚混合物（以波美度规定）：

（1）56°醚，含64份重量的醚和 36 份重量的醇。

（2）54°醚，含 56 份重量的醚和 44 份重量的醇。

硝化纤维素在56°醚中较易溶解，因此56°醚比54°醚使用得更多。但是，如果硝化纤维素极易溶解，使制得的无烟药燃速太低，则推荐使用54°醚，即留下更多不溶物质的一种溶剂，从而制得纤维状较多的无烟药。

使用的挥发性溶剂（醇-醚混合物）的量应使药团很疏松，但在两个指头间压缩时则是粘的。溶剂的准确需用量在很大程度上取决于硝化纤维素的性质，因为某种形式的硝化纤维素比另外形式的硝化纤维素所需的溶剂较多。一般说来，溶剂的用量由实验确定，它的范围为每 100 份重的硝化纤维素混合物（干量）采用 70～150 份溶剂。

对于硝化木纤维素，溶剂的使用量较少（70～90%）。因为考虑到同棉纤维素相比，木纤维素的聚合度较低。由于聚合度较低，硝化木纤维素较易溶胀和溶解，因而生成溶液的粘度较低。

对于在醇-醚混合物中能溶解60～70%的仲棉，每 100 份硝化纤维素中使用 70～80 份重的溶剂即已足够。

除了英国柯达药外，制造含硝化甘油的全胶质无烟药时，不使用挥发性溶剂。为此，使用丙酮，它是既适于高氮量硝化纤维素（13%N的强棉），也适于硝化甘油的一种溶剂。有时也用少量丙酮作制造巴里斯太无烟药时的辅助溶剂。在第一次世界大战期间，制造柯达药时，因丙酮缺乏，曾以醇-醚混合物代替。这就使得必须采用能溶于这种溶剂中的较低氮量的硝化纤维素（RDB 柯达药），这点将在硝化甘油无烟药章节中较详细的讨论。

硝化纤维素被胶化（溶解），并在捏和机中制成药团，以使其充分混合。沃纳-弗赖特勒（Werner-Pfleiderer）型捏和机（图 206、207、208 和 209）使用得最为普遍。

该捏和机由一个青铜制的槽（周围是冷却夹套）组成，槽中两个强有力的具蜗杆形叶片的青铜搅拌器以相反方向旋转，一个转速为另一个的两倍。搅拌器在中央向下运动和顺着槽壁的向上运动使药得到有效的捏和并同时混合。较慢的一个搅拌器的角速度为20～30 转/分，较快的一个为 40～60 转/分。槽的外面有冷却夹套。

使用的捏和机容量不一，通常容量为 60 公斤含醇的驱水硝化纤维素（干量）。捏和机加料后，盖上盖子（在这之前，盖子吊在与天花板相连的滑轮的链上），并尽可能牢固地与槽拧紧。随后搅拌器开始运转，并通过盖上的导管加入醚（作为醇的补加量），同时加入安定剂，其方法是把在绸袋中已称量的二苯胺放入与盖相连的小容器中，该小容器与加醚的导管相连，以便醚从送料量器中向下流到捏和机通过装有二苯胺的容器时，能使二苯胺溶解，从而将它加入药团中。为了便于检查二苯胺是否在捏和机各处均匀分布，可在捏合机上装一个检查窗。

除了需要快速制造的特殊情况外，一般捏和需 2.5～3 小时，但也可能缩短至 1～1.5

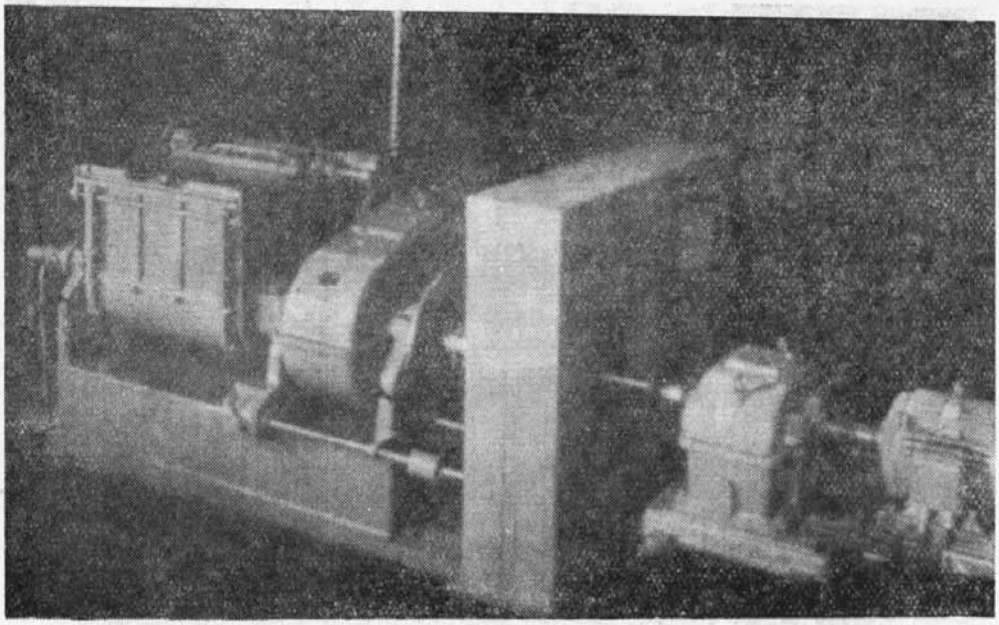


图206　沃纳-弗赖特勒捏和机（在防护墙后带有电动机）

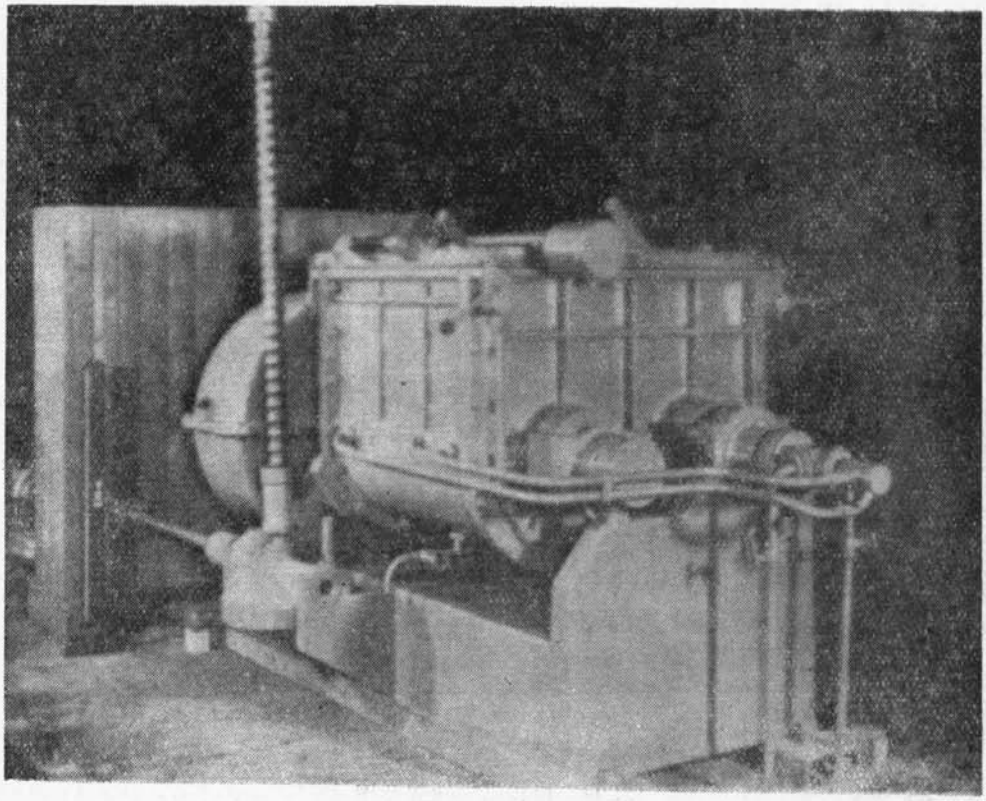


图207　工作时的沃纳-弗赖特勒捏和机

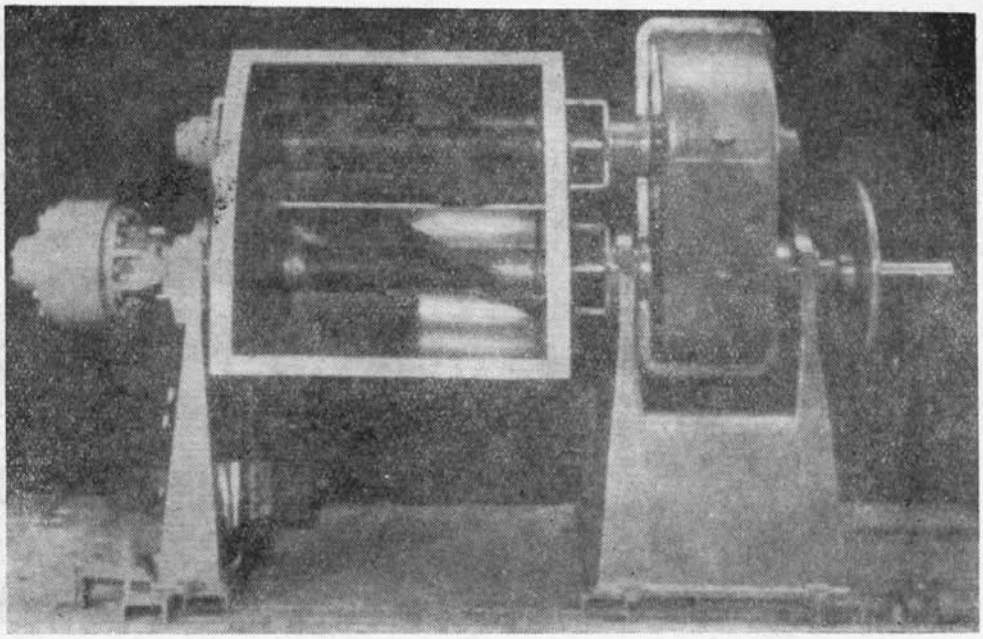


图208　未装料（打开的）的沃纳-弗赖特勒捏和机

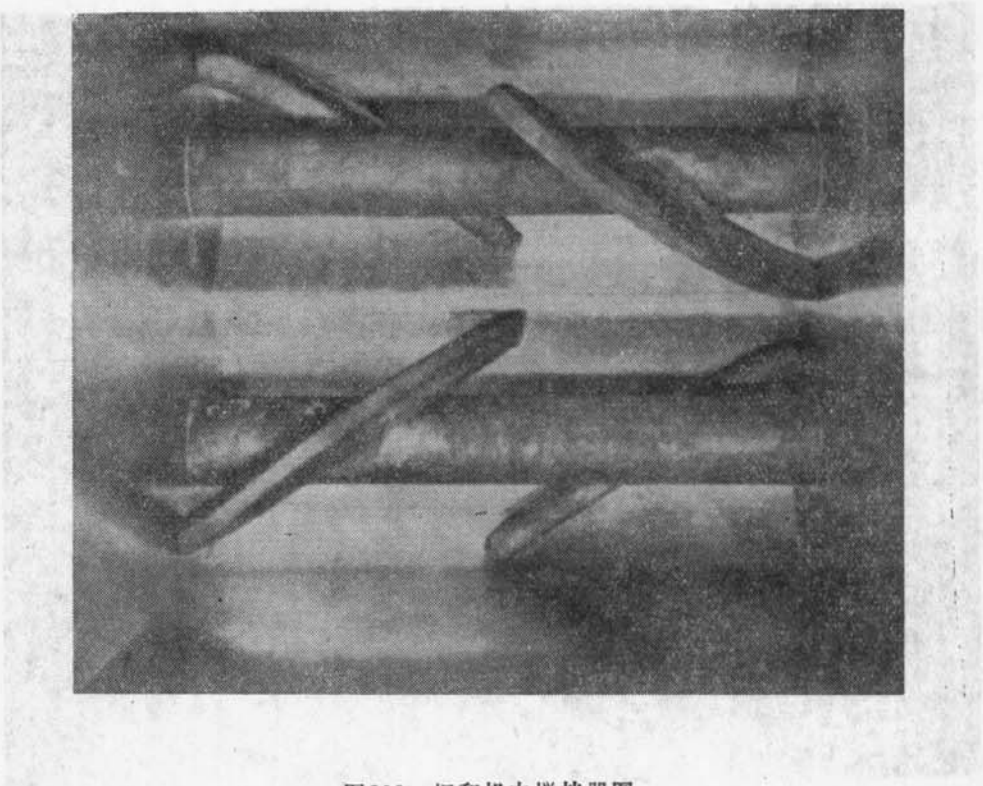


图209　捏和机中搅拌器图

小时。

由于捏和期间的摩擦作用使药团发热，因此在整个捏和期间，应往冷却夹套中供冷水，以使温度不超过30℃，否则醚会蒸发，这时溶解可能不完全，捏和机内可能产生过压，当盖子没有拧紧时，会将盖子冲掉。

当捏和完成时，拧松盖子，用滑轮将盖子吊起，使搅拌器反向旋转（在中央处向上，顺着槽壁向下），用手工或机械驱动的特殊机械装置使槽翻转（图210），以使药团从槽中落入在下面事先放置的两个容器中。为了防止药团漏出，容器覆有用黄铜板或皮革制的出料漏斗。容器装满后，用装有木柄的青铜杵捣药团，以便得到较均匀的团块，并使空气除去，这能使后阶段的预压容易进行。

装药团的容器应紧密密封，卸料时，从各个捏和机中取出样品送至试验室检查是否含有二苯胺，如果含二苯胺，那么在药团样品上滴一滴浓硫酸便显现蓝色。如果不含二苯胺，须将药团返工，加入要求量的二苯胺重新捏和。

在法国，普遍使用肖德-帕基(Chaudel-Page)捏和机(图211)。该捏和机为铁制圆筒，其内部有一铁棒绕水平轴旋转[11]，该棒进行角动平移运动，用图212所示的机械装置带动。该装置有一个正齿轮在带左旋及右旋螺纹的箱中旋转，此正齿轮固定在水平轴上，在一个螺纹槽中向前转动，并带着轴在一个方向（例如向右）上水平运动。当正齿轮到达箱的末端时，就不可能在这个方向上进一步移动了，而当它转动时，就落入在相反方向上向该轴水平运动的螺纹上。这样，正齿轮向前和向后移动，因而使得圆柱形捏和机的内容物在其全长内进行捏和并混合。

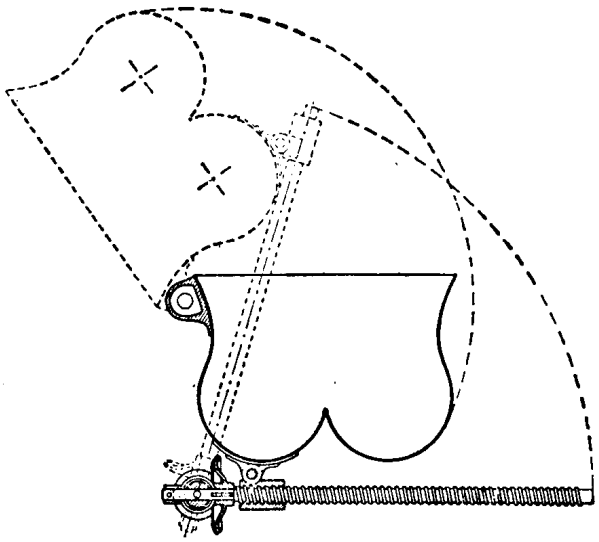


图210　翻转捏和机的机械装置

通过圆筒上部的人孔，将60公斤含醇的驱水硝化纤维素装进捏和机。通过侧面的盖子卸料。捏和所需的时间和沃纳-弗赖特勒捏和机相同。

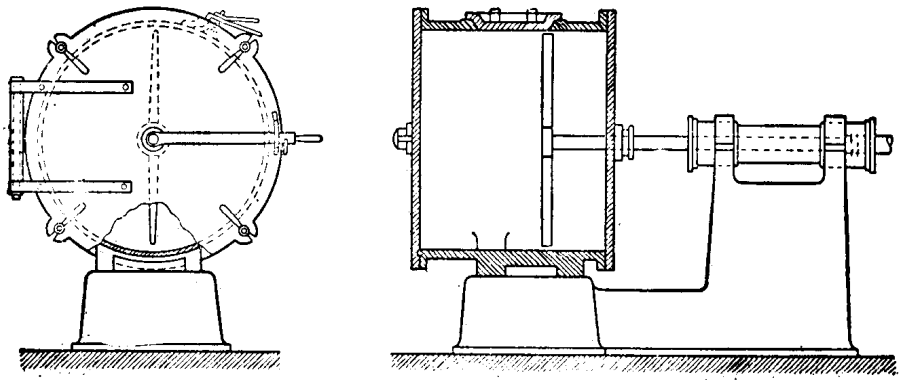


图211　肖德-帕基捏和机简图

肖德-帕基型捏和机的优点是，它们所占空间比沃纳-弗赖特勒捏和机小得多，能容纳六个肖德-帕基型捏和机的工房至多能容纳三个沃纳-弗赖特勒型捏和机。

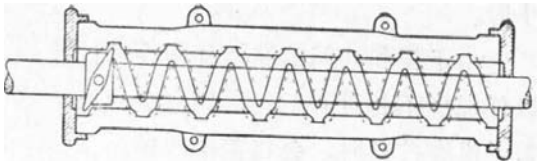


图212 使肖德-帕基捏和机搅拌器平移和角动的机械装置简图[11]

一般说来，捏和机的操作是很安全的，该生产工序可认为是硝化纤维素无烟药制造的最安全的工序之一。现在人们已知应如何避免溶剂(特别是醚)带电所引起的危险。据观察，醚的多次爆炸和着火是由于静电放电引起的。例如，当将醚送入捏和机的阀门打开时，曾由于醚的着火引起多次事故。当所有装溶剂的容器和管道小心地接地时，这种事故即能防止。捏和机也必须接地，带动它们的装置——发动机和传动齿轮等——应安装在隔离的工房内。

卸料的瞬间危险性特别大，这是因为大量醚蒸汽与空气混合可生成爆炸混合物。这时，可能产生火花的金属对金属的任何冲击（例如让重盖子撞击沃纳-弗赖特勒装置中捏和机的边缘）都是危险的。

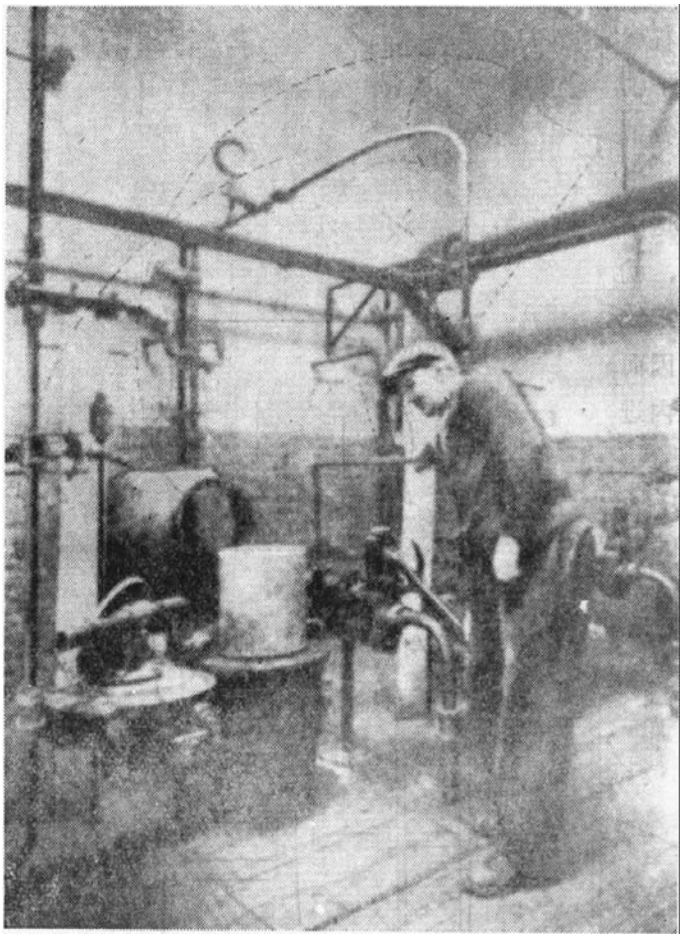


图213 压块机[12]

含大量溶剂的药团是不燃的，也几乎是不爆炸的，只有在空气进入时，溶剂才容易燃烧。实际上，溶剂使硝化纤维素强烈"钝化"，因此大大地降低了它的爆炸性。

在有些国家（例如美国）中，硝化纤维素-醇-醚药团还进行补充处理，以期改进其均匀性。这种处理包括在约200公斤/厘米^2（3000磅/吋^2）压力下预压药团数分钟使之"成块"，这样形成的药块送到和压伸机（图213）类似的另一台压机中。在这里，药团被迫通过一系列筛和多孔板。这步操作由于压出药条的形状而叫作压"条"●。

按下节所述的方法将扯断的压成"条"的药团放入压伸机。

8-3 4 药团的成型

药团通常是用水压机压伸以形成所要求的形状。从前，使药团通过两辊间，压成片，预烘，再切成

● mecaroni意为通心面，但实际压出的药条为实心圆条，与通心面中心带孔者不同。——译者注

片或药条。该方法用于制造某种类型的硝化纤维素无烟药，也就是燃速（“锐度系数●”）很高的非常细小的无烟药，它用作猎枪、手枪和演习用无烟药。压延是得到燃烧层厚度很薄的药片的最合适的方法，因为用压伸方法难于获得厚度低于0.40毫米的药条，并且由于药模沟槽的填塞和压伸药条的折叠和撕裂，还有不少废品（辊子见图260）。

用于压延的药团应含相当小量的溶剂（应“烘干”），否则它将粘在辊子的表面上而难以除去。要压延的药团所含的溶剂应比压伸的药团平均约少50%。很广泛地使用制造硝化甘油无烟药时采用的压延机，但不加热。

使用水压机不仅能使无烟药压成片状或带状，还能压成绳或管状，甚至更复杂的形状。压伸机的操作包括装填压药缸，且要求填满药缸的全部空间，以便得到尽可能高的密度。压伸机的压药冲头迫使药团先通过一个筛网（除去机械杂质），然后使它通过所要求形状的药模。从药团中除去所有的杂质是特别重要的，否则杂质可能妨碍压伸，并可能使产品变形——使工作效率显著降低并增大作业费用。如果药团是压成的“条”（见448页），那么，它已经过滤和均质化，压伸到最后形状便容易得多。

压伸成的带状、绳状或管状药由药模直接送入亚麻布运输器或其它容器中，再将它们运到烘干室。

压伸机的药模是压药装置的最主要结构部件，因为它使药团成为固定形状。假若要使无烟药呈片状或带状，则使用带一个槽或数个槽的开口药模。例如德国步枪无烟药系压成2毫米宽和0.45～0.55毫米厚的带状。药条的厚度（取决于无烟药燃烧所需的时间）可通过改变药模来变动。当制造无烟药所用的硝化纤维素批号改变时，实验批可标明它的“锐度”是比标准无烟药的“锐度”较高还是较低。为了制得燃烧比实验批无烟药（0.50毫米厚的药条）快的无烟药，则应使用能生产较薄药条（例如0.45～0.47毫米厚）的药模。反之，如果实验批的“锐度系数”太高，则应使用能生产较厚药条（例如0.53～0.55毫米）的药模。

下面以用于105～120毫米野战炮的带状无烟药的为例来说明燃烧层厚度对加农炮药弹道性能的影响。该无烟药的总溶解度为35%。

燃烧层厚度	初速（v_0）	膛压（p）
2.7毫米	733.5米/秒	2563公斤/厘米^2
2.8毫米	724.2米/秒	2323公斤/厘米^2
2.9毫米	719.0米/秒	2282公斤/厘米^2

对于燃烧层较薄的无烟药，燃烧层厚度变化的影响较大，例如用于75毫米野战炮的无烟药：

燃烧层厚度	初速 v_0	膛压 p
1.2毫米	547.5米/秒	3015公斤/厘米^2
1.3毫米	538米/秒	2587公斤/厘米^2

除去溶剂后，片状药和管状药的最终燃烧层厚度为压伸时药条燃烧层厚度的53～65%。

● 按照法国的命名，“锐度系数”（coefficient of vivacity，法文为coefficient de vivacité）是在密闭容器内无烟药粒的主要部分燃烧时压力增加的速度。——原书注

收缩程度取决于总溶解度、硝化纤维素的粘度、溶剂的量和压伸时药团的组成等因素。溶解度和溶剂量较大都会引起药条较大的收缩。

压伸管状药的药模示于图 214[11]，它包括相互嵌在一起的(1)和(2)两部分。部分(1)的下孔给出药管的外径，而部分(2)包括一根中心固定的钢丝，其厚度决定单孔管状药的内径。多孔模的设计也与此类似（图 215 和 216）。

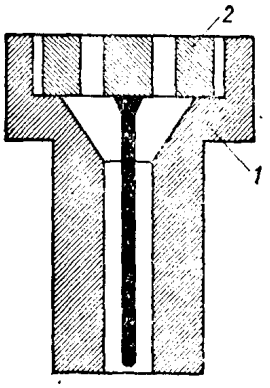


图214 管状药药模的设计

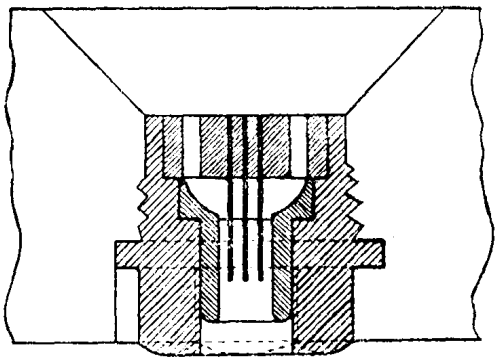


图215 多孔药药模的设计

压伸机通常有两个轮换工作的压药缸运转，药团从其中的一个中压出时，另外一个装填来自捏和机的药团，反过来也是一样（图217）。使用黄铜铲分批装填药团，同时压伸机冲头在约 50 公斤/厘米^{2}的压力下加压。一个药缸可容 15～25 公斤药团（以干硝化纤维素计），视压伸机的大小而定。药缸装好后，将干的药饼和皮革盘放在装料上作为封盖，以防止药团通过压伸机压药冲头近旁的缝隙漏出。当一个药缸装完料后，转动 180°，对好位置，使在 75～125 公斤/厘米^{2}压力下工作的压药冲头挤压药团通过药模。

有的压伸机，用配有一个药模和过滤装置的药缸来装填药团，并能转动180°。在另外一些压伸机中，例如香比诺型的那些压伸机中，当用预压冲头装料时，药缸的底由一个分开的冲头构成。但是，当药缸取压伸位置时，底部则由一组过滤器与药模构成。将药缸从装料位置转到压伸位置时，只移动药缸，底部仍留在原位。在法国使用的香比诺型和在德国使用的沃纳-弗赖特勒型压伸机的示意图分别见图 218 和 219。图 220 所示的为在瑞典使用的压伸机。

图 221 所示的是在美国使用的一种卧式压伸机。

压伸机的产量不仅取决于其设计、所采用的压力和压伸的药条或药管的大小，而且还取决于药团的塑性。药条或药管的大小对压伸机产量的影响可用下例说明。在香比诺压伸机中，当所压药条为 0.70 毫米厚的枪药时（总溶解度 30%，溶剂量 120%），产量为 90 公斤/小时；当所压药条为 2.8 毫米厚时(总溶解度 40%，溶剂量 125%)，产量为 175 公斤/小时(以干硝化纤维素计)；当压成 5.0 毫米厚药条时，产量为 200 公斤/小时。

压伸操作并不特别危险。在药缸中药团预压时，小心不让有充有空气的自由空隙，则在很大程度上保证了它的安全性。如果不能做到这一点，则在这些空隙中会形成空气和溶剂蒸气的爆炸混合物，且在压药冲头压力下，这种气态混合物会发生剧烈（绝热）压缩，以至温度升至起爆温度以上，这就可能引起爆炸。如前所述，含溶剂的硝化纤维素不易爆

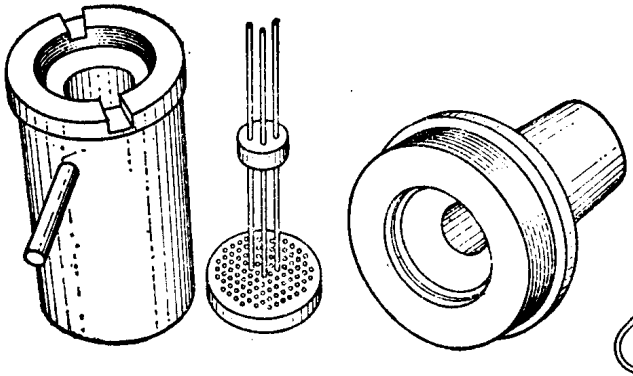


图216　多孔模简图

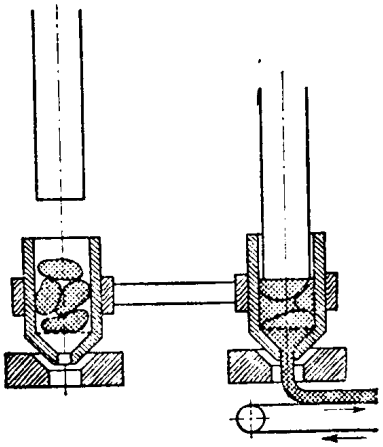


图217　将无烟药压伸成带状和管状的压伸机作用示意图

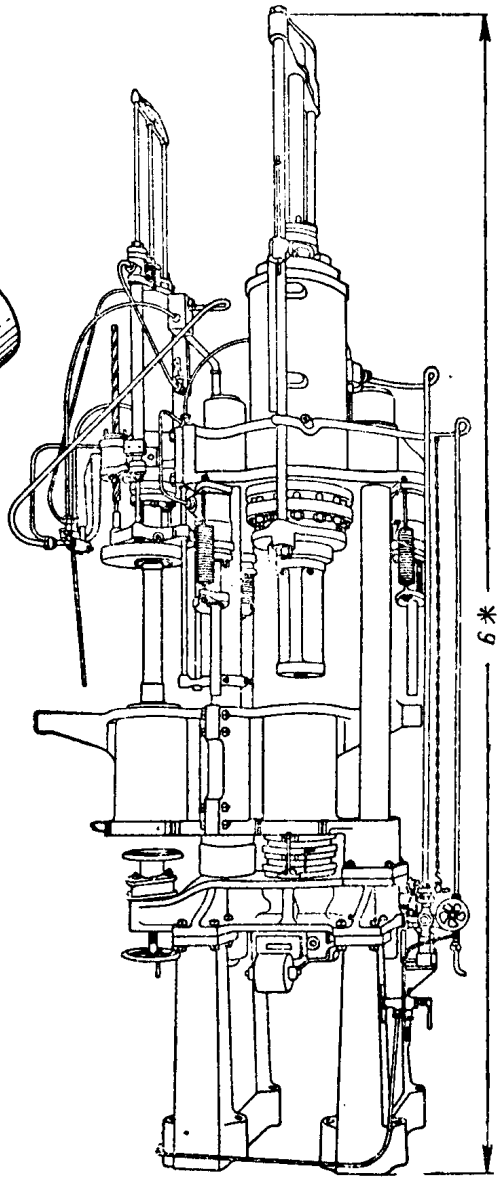


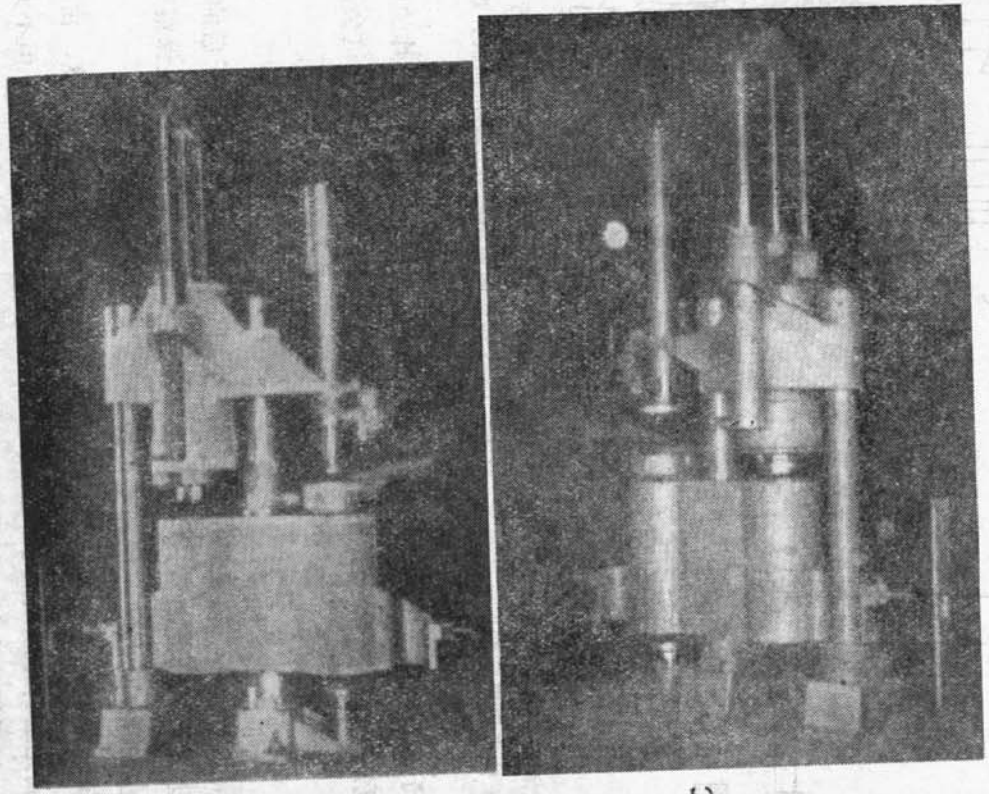
图218　将无烟药压成带状或管状的、在法国使用的香比诺压伸机外观[13]

炸，因此不存在由于溶剂与空气混合物的爆炸而引起整个硝化纤维素药团爆炸的危险。但尽管如此，压伸工房中存在的醚醇蒸汽和空气的混合物的确有可能被引爆，这会造成不幸的后果。

1．预烘

药团成型后，需进行预烘，以使其溶剂含量减小到20～30%。这样烘干后的药条有一定的机械性能，因此可以切断而不致变形。由于残留溶剂的存在，药条还保留有一定的塑性和弹性，因而在切断时防止了碎屑和粉尘的产生。

预烘温度应尽可能降低，即在15～25℃内进行。若采用较高的烘干温度，由于溶剂强烈蒸发，可能造成无烟药膨胀或崩裂。因此，特别在开始时，保持低的、但不是太低的预烘温度是合理的。如果温度太低，水蒸汽会凝结在无烟药上，导致硝化纤维素从溶胶中



a)　　b)

图219　沃纳-弗赖特勒压伸机

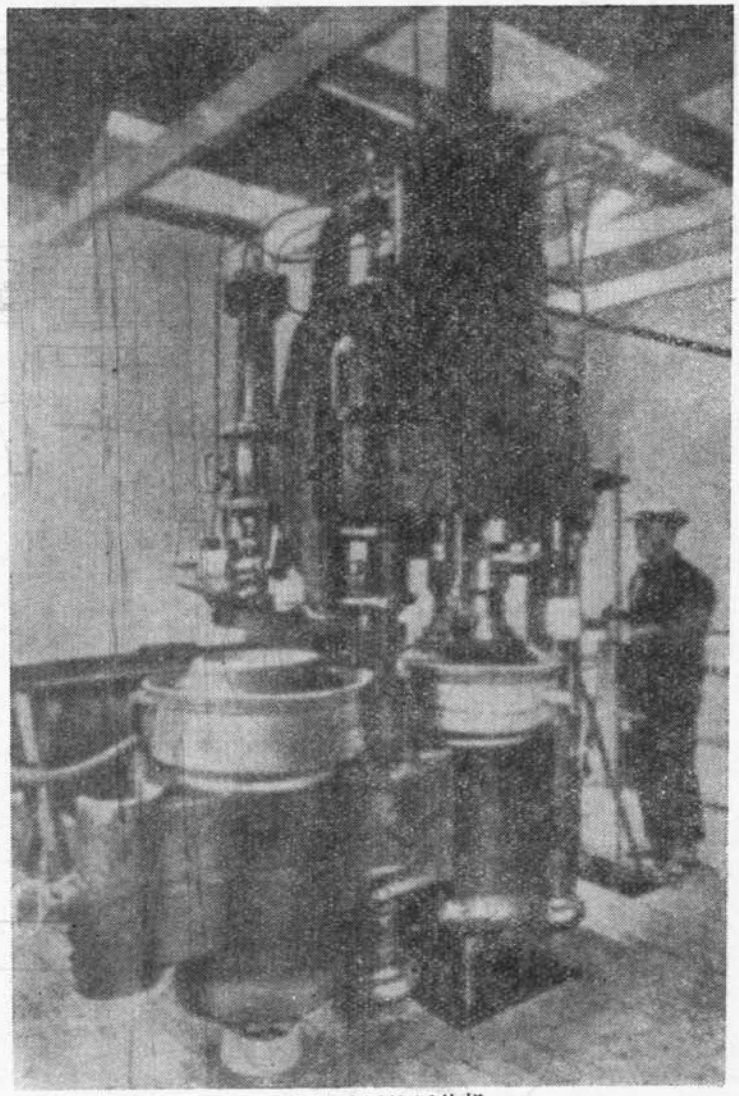


图220　瑞典采用的压伸机

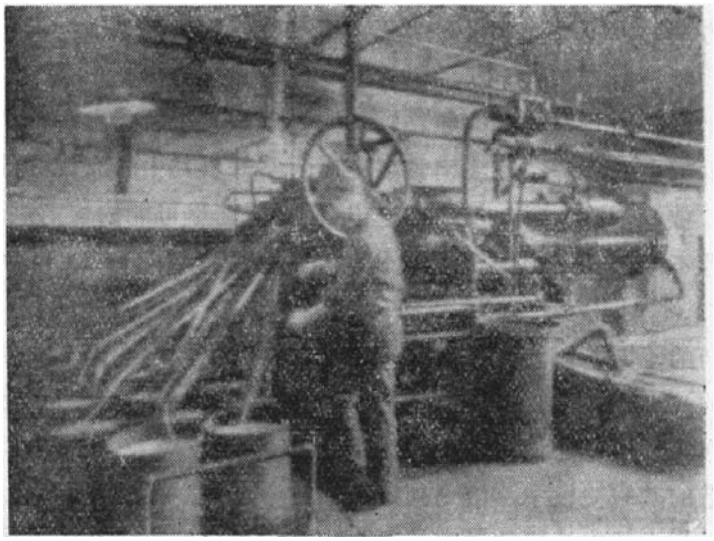


图221　带孔管状无烟药的压伸[12]

部分沉淀出来，这会使无烟药表面上出现白点。由于溶剂的蒸发热很高，进入烘干室中空气的温度应高于烘干温度。预烘时，药中残留溶剂的成分将逐渐改变。由于醚的挥发性较大，蒸发得较快，结果使残留溶剂中乙醇增浓。但是，有少量醚仍保留在醇中，单纯烘干并不能将其除尽。

由于挥发速率随醚的除去而降低，因此，温度在烘干期间应逐渐升高。

硝化纤维素溶液的粘度是影响预烘无烟药尺寸的一个重要因素。硝化纤维素的粘度越低，烘干时硝化纤维素凝胶的收缩越大，这造成片状药或管状药的尺寸比从高粘度硝化纤维素制得的小得多。

从经济观点出发，溶剂的回收是极为重要的。回收溶剂的各种方法将用单独一节（第454页）阐明。从带状药或管状药的压伸至药团装入预烘器所需的时间视装置的类型、操作的方法等而定。

逸入空气中的溶剂量取决于上述时间周期和季节及空气的温度等。按在捏和机中加入药团中的溶剂量计算，溶剂的损耗量为10～25%。

最初，预烘是在安装有架子的普通柜式烘干器中进行的，拟烘干的带状和管状药置于架子上。但这种类型的烘干器不适于回收溶剂，因为柜门表面较大而使溶剂在装卸料时受到很大损失。美国使用的柜式烘干器示于图222。预烘时，系将已切好的无烟药装入烘干

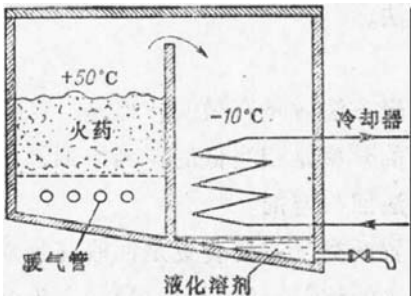


图222　用于预烘无烟药和回收溶剂的柜式烘干器

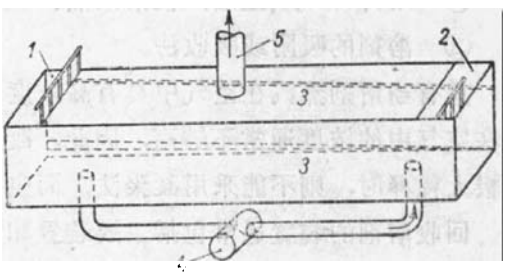


图223　预烘无烟药的柜式干燥器
1—装料孔；2—卸料孔；3—向卸料孔倾斜的轨道；4—空气供给管；5—空气出口。

器中，因为制造方法要求较厚的管状无烟药必须在压伸后（预烘前）直接切药。法国使用的某些较现代化的烘干器，和烘干器容积相比，其装卸孔的面积是很小的（图223）。该种烘干器在柜内有稍倾斜的轨条，其中装有轮子的棒形框架在轨条上运动。带状、管状或绳状无烟药悬搁在框架上。新鲜空气或回收溶剂后的空气（其中含有溶剂的量取决于回收方法）从底部进入，被溶剂饱和后，从顶部逸出。使无烟药尽可能的均匀烘干是十分重要的。这种设计的烘干器不应太长，否则妨碍烘干的均匀性。最佳长度约为5米。

2. 溶剂回收

在制造无烟药的不同阶段，溶剂会从硝化纤维素无烟药中逸出。在柜式烘干器中（为预烘而特别设计的），新成型的带状或管状药在预烘期间溶剂的挥发量最大。因此，回收这种溶剂的装置在工厂中早已使用。

在无烟药制造的其它阶段中，溶剂则逸入大气中。

根据第一次世界大战中法国的数据，每100公斤硝化纤维素在各不同制造阶段中的溶剂损耗量列于下表。醇和醚的损耗均以醇计算（1公斤醚相当于1.4公斤醇）。

表178　醇和醚在硝化纤维素无烟药制造中的损耗

序　号	制　造　阶　段	醇的损耗（公斤）
1	驱水	1
2	捏和	5
3	压伸机装料	5
4	压伸(平均为1.8毫米厚的带状药)	22
5	预烘机的装卸料	9
6	切药	7
7	筛选	10.8
8	温水处理	7
9	驱水所得醇的精馏	1
10	预烘回收醇和醚的精馏	7
11	醇和醚的储存	1.2
	总　计	76.0公斤

表列数据提供了在各个制造阶段，逸入工厂厂房大气中的溶剂量，这些溶剂可用下面讨论的附加装置部分地加以回收。

回收溶剂的主要方法有两种：

① 用冷却（或压缩）使溶剂蒸汽凝聚的方法。

② 溶剂的吸附或吸收法。

只有当溶剂蒸汽在空气中具有高浓度时，凝聚方法才是有效的。但是，在实际中，溶剂在空气中的浓度通常不够高，因此，凝聚装置的效率是相当低的。当溶剂蒸汽在空气中被极大稀释时，则不能采用凝聚法，而应用吸收法回收溶剂。

回收溶剂的装置通常包括主要装置和辅助装置两类。主要装置是回收在预烘时从无烟药中逸出的溶剂，辅助装置则回收从各生产工序来的溶剂。溶剂回收导管系安装在溶剂浓度高的房间内。由于从大气中除去了醚-醇蒸汽，可使工作条件得到改善。

主要装置可用凝聚法或吸收法来回收溶剂。辅助装置通常用来处理浓度相当稀的溶剂

蒸汽．因此采用吸收法的效果最好。

用凝聚法或吸收法，还可回收在减压干燥时从无烟药中除去的溶剂（463页）。

从无烟药温水处理所得的水中，和从温水处理时放出的蒸汽中回收溶剂是一个个别的问题，这将在468页的一节中阐明。

由于采用了更近代的溶剂回收方法，使无烟药制造中醇和醚的消耗大大减小。表179列举了第一次世界大战期间，法国各工厂在这方面的统计数据。

生产100公斤无烟药消耗的醇（1公斤醚相当于1.4公斤醇）为72～117公斤。

表179　每100公斤无烟药成品的溶剂回收量和损耗量

序号		溶剂（公斤）	
		使用量	回收量
	醚	92～116	—
1	预烘装置中的回收量	—	44～63
2	无烟药温水处理后的回收量	—	—
3	用甲酚或活性炭回收量	—	1～9
4	消耗	39～56	
	醇	97～148	—
1	驱水工序回收量	—	26～75
2	预烘装置中的回收量	—	29～35
3	无烟药温水处理后的回收量	—	15
4	用甲酚或活性炭回收量	—	1～3
5	消耗	18～40	

选择溶剂回收方法时，操作安全是应予以考虑的主要因素。机器运转时，最大的危险是醇-醚蒸汽与空气的混合物引起的，这种混合物流经管道，出现于工厂的各工区。

当空气中含中等浓度（即4～9%）的溶剂蒸汽时是最危险的，采用很高的浓度（9%以上）或很低的浓度（4%以下）可减小危险。很高的浓度只在主要装置中才可能存在。但是，对于无烟药的预烘和溶剂的凝聚，溶剂蒸汽的浓度可能处于气态混合物变得危险的极限内，因此也往往是有危险的。溶剂蒸汽的混合物也可能由于装置的漏气被稀释而达到危险极限。因此，要求高浓度的装置应认为是比较危险的。能在低浓度（即大大低于危险浓度的下限）的溶剂蒸汽下工作的一类设备（即用吸收法回收溶剂的设备）允许有一个较大的安全限度。

溶剂的附加回收装置在无烟药工厂中是一个额外的危害，因为这时各建筑物（通常隔离一定的距离）是用空气和醇-醚蒸汽的混合物流经的管道相连接的，这和无烟药工厂中的所有建筑物应当分开、相互间应有一定安全距离的基本规则是相矛盾的。虽然在管道中有隔断火焰传播的防爆器，但是它们的效率（例如在气态混合物中产生弱的爆炸时）是有限的（这种防爆器的设计将在459页讨论）。

纯粹由于用溶剂回收管道网连接各建筑工房而造成几乎整个工厂被毁的事例，是为人们所知道的，例如在1926年德国某地的一次大爆炸即是这个原因引起的。

可能保证回收系统安全的方法是，用不含氧的即不生成含醇-醚爆炸混合物的气体，例如用废气中的氮或二氧化碳来部分或全部地代替管道内的空气。然而，这个方法费用过昂，

只能小规模使用。

（1）用蒸汽凝聚法回收溶剂　这是在许多国家（法国、美国）曾经广泛使用的并在实践中得到证实的古老的方法之一。

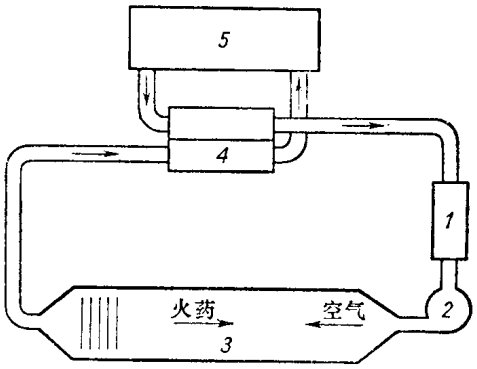


图224　无烟药预烘和溶剂回收的设备示意图[18]

在法国使用的回收设备（图224）按下述方法操作。鼓风机（2）将在加热器（1）中被加热了的空气压入预烘室（3），室中的空气被溶剂饱和到溶剂含量约为700克/米^3（以体积百分数计，等于约含30%的醇和20%的醚）。空气由室（3）通过热交换器（4），再进入冷却室（5），冷却室中温度保持－5℃，因而在这里部分溶剂被冷凝，冷凝液沿着室的斜底向下流动。离开冷却室的空气中的溶剂含量约为300克/米^3，此蒸汽再通过热交换器，预热到15～30℃（视预烘无烟药所用的方法而定），然后重新回到预烘室。因此，空气进行的是一个密闭的循环。

当预烘室空气中溶剂的含量降到10%时，回收停止。

在上述装置中，每100公斤无烟药（以干硝化纤维素计）回收的液体溶剂超过80～85公斤。假如在预烘前，无烟药含110～115%的溶剂，而在预烘后含15～25%，那么回收的液体量占预烘时无烟药损失溶剂量的80～90%，这为制造无烟药所用溶剂的60～70%。由于回收的液体中含有约5%的水分，因此实际量比上述值稍低。

回收的液体的平均组成是：

醚	62%
醇	33%
水	5%

液体的组成随预烘器内部的温度（开始时是10℃，最后是30℃）而改变。在高温下（例如50℃），液体中的水含量不到3%。

回收液体的组成也随时间而变化。开始时，该液体含醚较多（60～70%），含醇相对较少（约30%）。到最后，醇含量占优势（约70%），而醚含量下降到25%左右。水含量则几乎保持不变。

这种回收装置的操作很不安全。由于钢或甚至黄铜工具和铁的冲击，药条和烘干器铁边棱相摩擦，以及药条带电所引起的烘干器的爆炸是众所周知的。

（2）用等温压缩法回收溶剂　这个方法是由文献[14]提出的，它曾被用于赛珞璐制造时回收逸出的含樟脑的醇。对于醇和醚，这个方法要把蒸汽压缩至7个大气压，以造成醇的凝聚，随后又使其迅速膨胀。醚的凝聚是用强冷却法。由于所需要的装置非常昂贵，且当空气与醇和醚的混合物压缩得过快时，有爆炸的危险，因此该法没有获得广泛应用。

（3）用硫酸吸收溶剂　这是回收溶剂的另一个最古老的方法，它最初用于制造人造丝时对醇和醚的回收，以后在第一次世界大战之前和大战期间，德国和奥地利在制造无烟药上广泛地采用。此法系令含醇和醚的空气进入装有硫酸的罐槽，并从外面喷水使罐槽冷却。

有一家法国无烟药工厂曾采用在铅塔内喷淋硫酸来吸收溶剂。含醇和醚的空气与硫酸逆流从塔下部进入。

用加热到120°C的方法能使溶剂从硫酸中馏出，此时醇部分地转化成醚。此法得率很低，只能回收制造无烟药所用溶剂的10～12%。这个方法的缺点很多，因此没有继续使用。

（4）用甲酚吸收溶剂　第一次世界大战时，曾提出用甲酚回收醇和醚。此法于1917年试验成功后，用它回收溶剂的装置便在法国所有的无烟药厂予以建立。输送含溶剂空气的装置系这样安装，以便其在捏和机卸料时，压伸机装料时，药条在压伸机中压伸时，以及预烘器在装卸料时都能操作。

该方法的根据是，甲酚和醇及醚可生成一个加热至130～135°C时能分解的分子化合物。吸收在喷淋甲酚的塔内进行，空气和溶剂蒸汽从下面进入该塔，塔内装填有陶瓷环，其装置流程图见图225。空气与溶剂从塔下部导入塔（1）中（用含醇和醚的甲酚喷淋），除去部分溶剂的空气再进入塔（2），并以从贮槽（4）扬出的新甲酚喷淋。塔（3）用于回收空气所携带的甲酚珠滴。含醇和醚的甲酚从塔（2）流下，用泵（5）打入塔（1）中，再通过泵（6）和容器（7），将它从塔（1）送至热交换器（8）和蒸馏塔（9）中，以使醇和醚馏出。除去溶剂后，甲酚便通过热交换器（8）下流回至贮槽（4）。

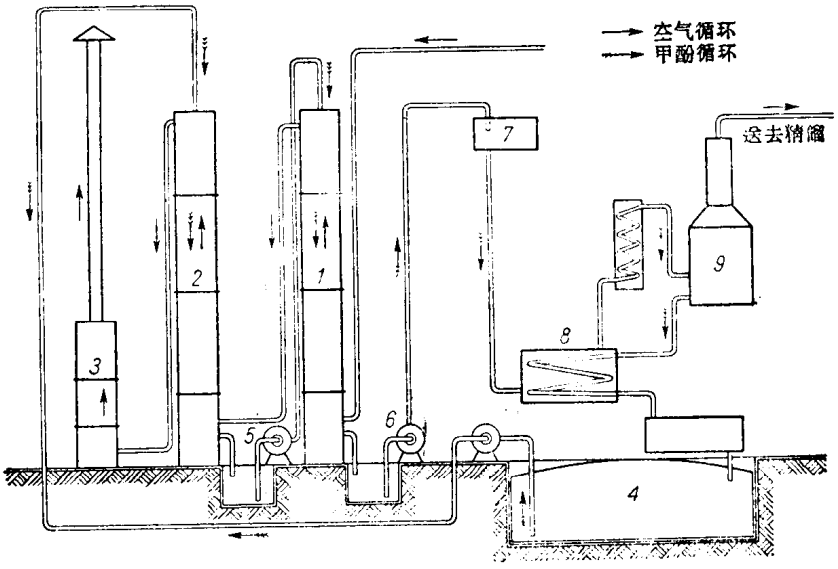


图225　用甲酚吸收溶剂的装置流程图

用甲酚吸收溶剂，回收得率甚好，但需要大量的甲酚，而且要求使用昂贵的装置，这是它的缺点。

用布锐日阿（Brégeat）法回收醇和醚，在第一次世界大战时在英国曾经使用过，以后在比利时和德国也都采用过。

（5）用水和水溶液吸收溶剂　这个方法虽然用于醇和醚的回收没有意义，但英国在制造柯达药时曾用此法来回收丙酮。还采用过亚硫酸氢钠溶液回收丙酮。

（6）在硅胶上吸附溶剂　由于活性氧化硅吸附空气中的水分比吸附醇和醚的蒸汽的能力强得多，因此使用这种吸附剂的企图未获成功。

（7）用活性炭吸附溶剂　这是回收溶剂的最现代的方法，它是在第一次世界大战后采用的，这种方法所得的回收得率特别高，约占进入吸附装置溶剂量的98%，因此它很快引起了人们的注意。使用活性炭的第一批装置广泛用于石油工业，用来从天然气的重馏份中分离甲烷。

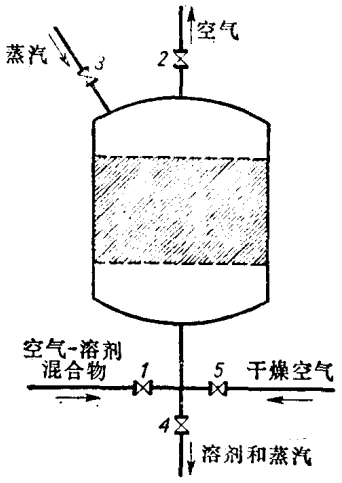


图226　活性炭吸附器简图

最初，采用活性炭吸附装置作为硝化纤维素无烟药工厂的主要回收设备时，效率并不高。由于醇和醚在空气中的浓度高，因此，活性炭在吸附期间变得十分炽热，往往在吸附器中引起发火。但是，将这种方法用于辅助回收时，操作安全性是相当高的。在空气中醇和醚的混合物浓度不等的情况下工作时，发火的危险很小，且溶剂回收的得率增加。现在通常使用的溶剂浓度是不到15克/米^{3}空气（低于1%）。

这个方法对辅助和主要回收两者都能使用。但对于后者，应采用向烘干器中引入大量新鲜空气作稀释剂的方法，来避免密闭循环。

在活性炭上吸附溶剂的最简单装置示于图226。使含醇和醚的空气通过阀（1）从下面引入装有活性炭的圆柱形设备（吸附器）中，则醇和醚在活性炭上被吸附，而不含溶剂的空气则通过阀（2）逸出。吸附热使炭的温度升高到比环境温度高30～40°C。当活性炭达到饱和时，将空气-溶剂混合物导入另一个吸附器中（使吸附器饱和需5～7小时，视空气中溶剂的浓度而定），然后关闭阀（1）和（2），打开阀（4），并通过阀（3）通入蒸汽，以除去吸附的溶剂，此时溶剂和蒸汽通过阀（4）从吸附器中逸出。溶剂除去后，停止通入蒸汽，关闭阀（4），通过阀（5）引入热空气（110°C）。这种热空气使炭层干燥，而含有水蒸汽的空气则通过阀（2）逸出。干燥期间，由于水从炭层中蒸发，可使炭的温度下降到100°C或100°C以下。温度突然升至110°C时，说明干燥结束，这时炭可能有起火的危险。为了防止这种情况的发生，可在干燥将近结束时（干燥时间可能需6～8小时，该时间是可变的，它取决于操作条件），向吸附器中引入二氧化碳或氮。干燥完毕后，通入冷空气代替热空气，使炭温下降到15～20°C。此冷却共需1～2小时，这视季节而定。吸附剂干燥和冷却后，吸附器准备下次的吸附循环。

一台吸附器可装炭500～2000公斤，视炭粒的大小而定。包括吸附、蒸馏、干燥和冷却的一个完整的吸附周期需14～18小时。

回收100公斤溶剂需要3000公斤蒸汽，0.08米^{3}的水和0.2千瓦小时的电。计算的活性炭消耗（由于炭粒崩裂或活性丧失所造成的损耗），每回收100公斤溶剂达0.05公斤。

由于上述方法消耗大量蒸汽，因此人们又研究了另一个更加经济的方法。法国在1925～1926年间发展的活性炭法，加热器-冷却器系装在吸附器内，因此加热和冷却活性炭便经济得多。在该装置中，回收100公斤溶剂只消耗300公斤蒸汽。

但是，现在这种系统已被淘汰，因为蒸汽加热器安置在吸附器内十分不安全。下面叙述现在广泛使用的改良吸附装置。

由于设计的改进而提高了吸附效率和安全。较现代的活性炭吸附装置示于图227。该

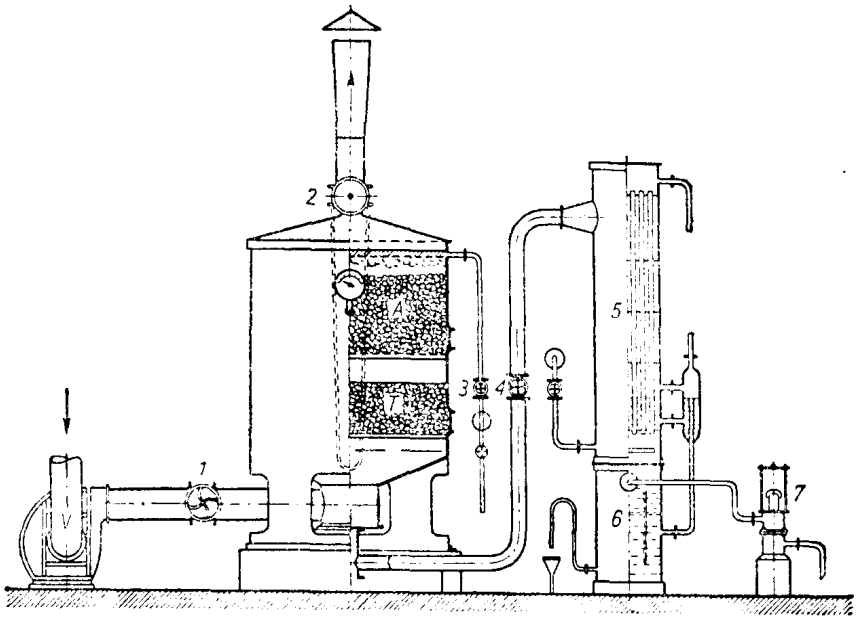


图227　用活性炭吸附溶剂蒸汽(醇-醚)的装置流程图

装置每次操作的时间比以前设计的同类装置短得多，即：

吸附	2 小时
溶剂的水蒸汽蒸馏	$\frac{3}{4}$ 小时
用热空气干燥活性炭	$\frac{3}{4}$ 小时
冷却	$\frac{1}{2}$ 小时

除了活性炭A装料外，在吸附器中还铺了一层碎岩石的“热”层T，用以吸收可能使炭层发火的热量。空气与溶剂通过风扇V、阀(1)、“热”层T、碳层A和阀(2)。当炭被溶剂饱和时，阀(1)和阀(2)都关闭，而通过阀(3)引入蒸汽，同时打开阀(4)，醇和醚便被馏出，并被通入冷凝器(5)，冷凝的溶剂和水在下部(6)中进行收集，再从这里用泵(7)送去精馏。溶剂蒸馏后，停止通入蒸汽，随着阀(1)和阀(2)的开启，热空气乃通过吸附器。炭干燥后，关闭空气加热器（图中未示出），然后用冷水冷却活性炭。此后，吸附器准备开始又一个吸附循环。

采用防爆器用于防止设备着火（带有可燃的醚-醇蒸汽与空气混合物的管道可能引起着火），并使干燥器同与其有关的管道切断。经证明，苏德利兹 (Sudlitz)[16]型防爆器(图228)的效率最高。该设计者认为，如果在防爆器(1)中装有一块使气体容易通过的隔板，隔板填以导热金属，则防爆器的效率颇高。采用铜筛制成隔板，用螺旋、铜环或铜粒作为填料。用两块薄防爆板(2)盖住防爆器和管路出口，以便管道中发生爆炸时，该防爆板破裂，因而避免了任何导致气体混合物爆轰的过高压力。

3. 切药

在有些国家（例如苏联和美国）中，燃烧层厚的药条(炮药)的切药可在压伸成管状后立即进行。这只在用仲棉制造无烟药时才有可能，因为它易于溶解并只需小量的溶剂（约为硝化纤维素重量的80%)。切药后，将无烟药预烘。当烘干到溶剂含量为15～30%时，带

状或管状药通常即具有足够的塑性和弹性，能够切断而不破裂、脆裂、结块或变形。

可根据无烟药所需的形状来设计切药机。当把药条切成方片状药时，通常采用“裁切机”（图229），在该机中，一捆药条间歇性地向前移动，由一个与切药机刀同步的机械装置带动。该机械驱动装置的冲程长度可在一定范围内变化。切药刀必须非常锋利，因而须经常更换（每隔半小时）。这大大地影响了片状药尺寸的均一性，进而又影响了无烟药弹道性能的均一性。

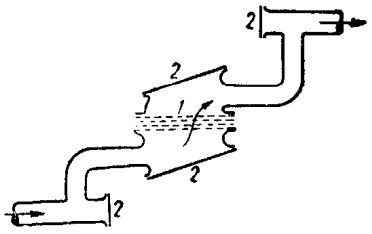


图228　苏德利兹型防爆器

切断管状药时，采用与上述类似的切药机，对于短管状药，即使用上述设计的切药机；对于长管状药，使用的切药机稍有不同，这时长管状药通常是用手在刀下移动的。

将宽药带切成方的或长方形片状药的切药机的设计则与上述很不相同，其原理示于图230。该类切药机由两个切刀系统组成。第一个系统是带有直角刃部的两个滚刀（其宽度相当于所要求的片状药的宽度），因而药片在纵向上被切成带状（图231）。

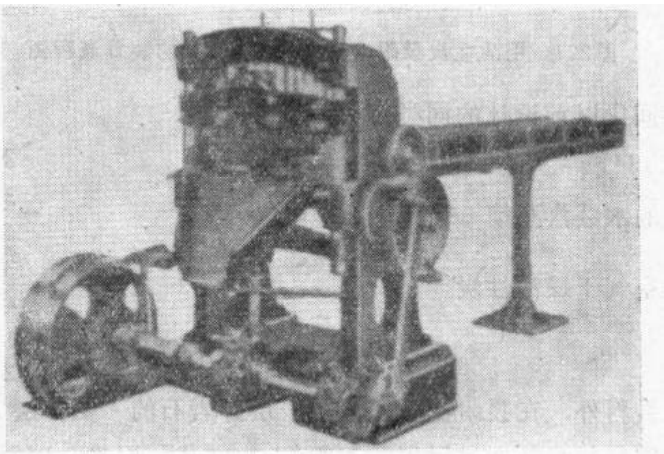


图229　把药条切成片状药的切药机[7]

第二个系统进行横向切药，也就是与第一个系统成直角，它由两个刀片靠近它旋转的一个固定的刃边组成。

在这种广泛用于法国的切药装置中，为了保证无烟药的均匀性，经常更换刀片和反复磨刀是不可缺少的。

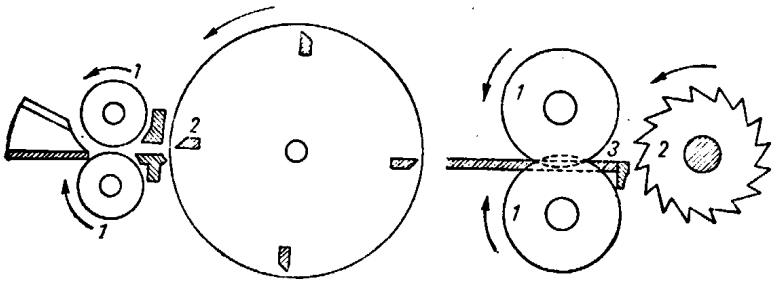


图230　法国宽条药用的切药机[18]

1—纵向切药的滚刀；2—横向切药的转刀；3—固定的切刀。

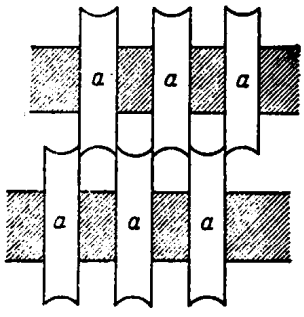


图231　纵向切药的滚刀[18]

a—切刀。

在某些工厂中，如果要使无烟药成带状或片状，则切药和将无烟药压延（压光）成药

条同时进行。为此，需使用专用的切药机（图232）。该切药机装有压光辊（1）和切药辊（2），并用螺丝（3）夹紧。压光能大大降低预烘时无烟药变形所造成的废品量。

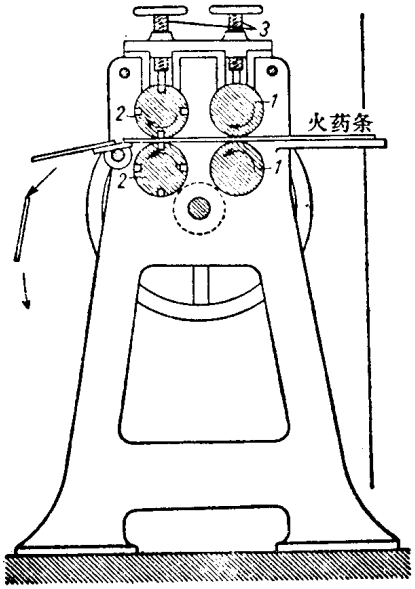


图232　带压光辊和切药辊的带状药切药机[11]

将切药机小心地接地，以防止产生静电（静电积累往往是事故产生的原因），则切药操作是颇为安全的。还应注意防止包括切药刀在内的各部件的过热。若发生过热，切药机必须停止工作一段时间，直到切药刀冷却为止。

4. 筛选（选药）

切药后，应进行筛选，以除去形状不规则的药片、药条或管状药。废药的量取决于无烟药的形状、尺寸和切药机的状况。例如对于片状步枪药，片状药的尺寸越小，废药量越多。从压伸机中压出的带状药或管状药越厚，筛选时废品量越小。

筛选方法取决于所处理的无烟药是小粒状还是带状和长管状。前者用机械筛选，后者用手工挑选。

小粒状无烟药的机械筛选采用的是各种不同设计的振动或转动筛（图233和234）。药屑、过大的或不规则的药粒聚集在各收集器中，并和尺寸过小的药粒放在一起。筛的尺寸（通常用黄铜网制成）按照筛选的无烟药的类型和所要求的药粒大小予以选择。废药和药屑需返回加工（这将在废药加工一节中讨论）。

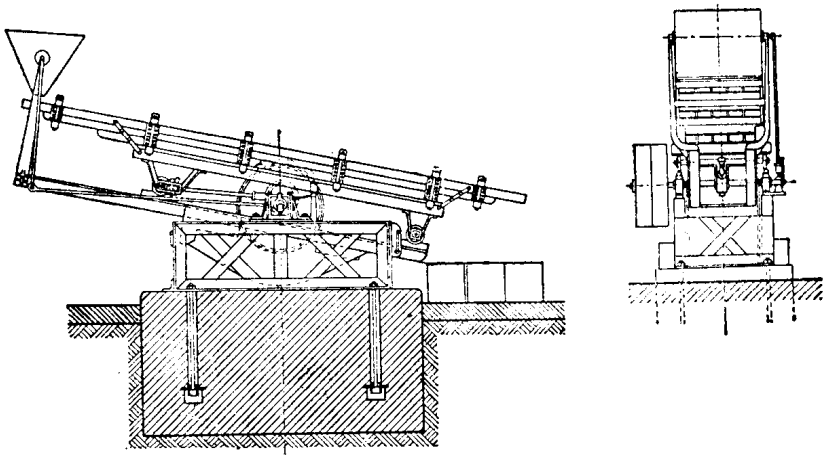


图233　小粒无烟药机械筛选所用装置（振动筛）简图[11]

手工选药是为了检查带状药或管状药的质量，并去掉那些畸形的或变色（带暗蓝斑点）的药。选药一般在桌上进行，应除去的药屑和废药由桌上放入专用箱内。最好采用毛玻璃做的、从下面用灯光照明的桌子，这便于对无烟药缺陷（污点、颜色不正常等）的识别。带有暗斑的无烟药放入一个单独的箱中，以免它与由于畸形而废弃的无烟药相混，因为后者可进行返工；而由于考虑暗色的无烟药是不安定的，因此，可将其烧毁，或者制成马上使用的训练用或猎枪用无烟药。

手工选药的产量取决于带状药和管状药的大小，即无烟药尺寸越大，产量越高。当挑

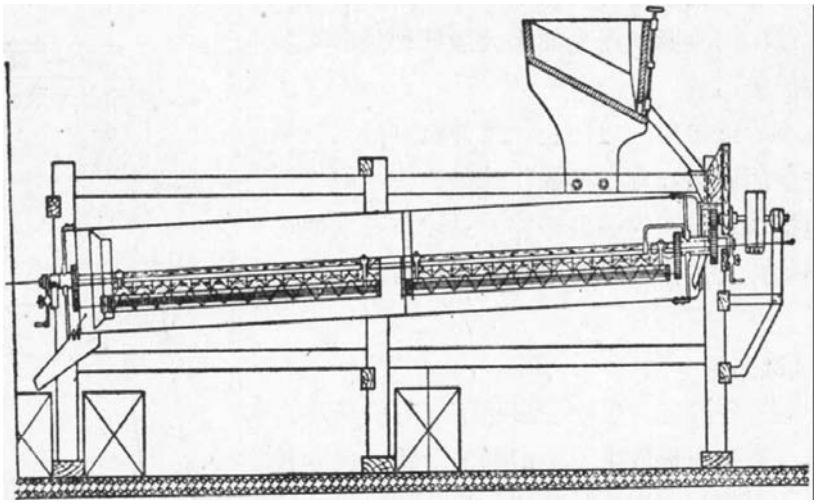


图234　小粒无烟药筛选所用的马罗特（Marot）装置（旋转筛）简图[11]

选一种最小型的带状药（尺寸 0.7×20×144 毫米，75 毫米野战炮药）时，一个工人每小时的产量约 10 公斤。

既未经空气烘干，也未经温水处理的切断无烟药叫做“新”无烟药。

5. 溶剂的最终除去

由于残留溶剂起着抑制剂的作用，因此，只经预烘的无烟药燃烧非常缓慢。直到残留溶剂减小到某一极限以下时，无烟药才能获得适用的燃速。由于这时的无烟药不含能自动挥发的、并从而改变弹道性能的挥发成分，因此它也合乎弹道稳定性的要求，其弹道性能在贮存期间不致改变。

使溶剂从硝化纤维素无烟药中最后除去可采用两种方法：

① 在减压下于 80℃时烘干，或在大气压下于 50～60℃下烘干。

② 将无烟药在冷水或热水中浸泡，然后烘干。

（1）在减压下烘干　此法广泛用于德国，并往往能免去无烟药的温水处理。此法使用的烘干器（图 235）是一个锅炉钢板和架子构成的圆筒，用热水加热到 60～80℃，圆筒两端用盖紧紧地密封，盖用螺丝夹紧。

烘药时，将无烟药铺在软棉布上（软棉布铺展在架上的框架上），关闭烘干器后，令真空泵开始运转，该泵操作压力通常为 100～150 毫米汞柱。当压力稳定时，松开夹住器盖的螺丝，由于圆筒内减压，盖仍继续牢牢地粘着在烘干器上。作为一种安全措施，烘干器一直以这种方式工作直到烘干完毕。因此，如果发生着火，则盖能自由脱开，这能防止无烟药在密闭空间中燃烧而发生爆炸，并从而毁坏烘干器。烘干器的

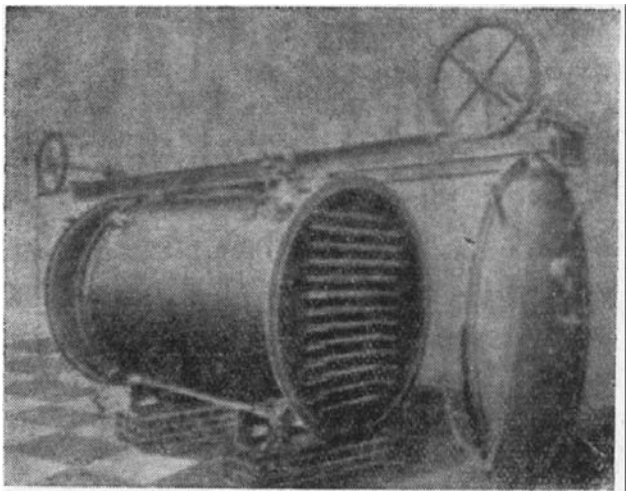


图235　烘干硝化纤维素无烟药的烘干器[7]

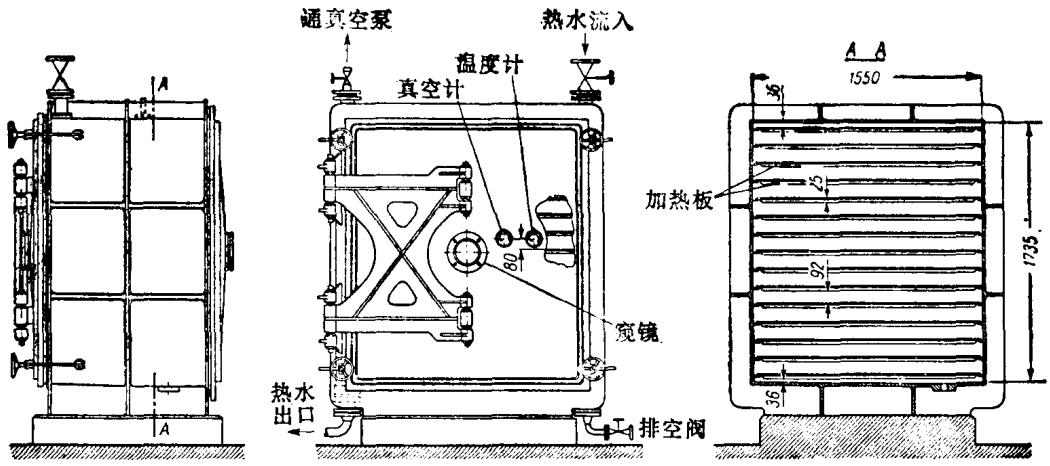


图236　与回收溶剂装置连用的减压烘干器

容量为1000～1200公斤无烟药（以干硝化纤维素计）。该类型烘干器广泛用于小粒无烟药的制造（例如步枪片状药），这种无烟药在80℃下烘干约需24小时。在减压下烘干的无烟药的优点是，其疏松性比主要用温水处理方法除去溶剂的无烟药小。在减压下烘干后，无烟药可进行浸泡，以除去残留溶剂，然后再进行烘干。这种处理不会使药粒产生多余的孔隙。图236是一种较现代化的真空烘干器。

可用凝聚法回收溶剂（主要是醇）的装置与在减压下工作的烘干器相连。该回收装置系在大气压下工作，它由用冷水冷却的两个冷凝器组成，在冷凝器内使醚和醇（醇中含少量水和醚）冷凝。根据季节，每100公斤无烟药回收的95%的醇量是10～25公斤，冬天较多。

（2）在常压下烘干　用于常压下烘干无烟药的烘干器有各种不同类型。在法国，经常使用有空气自然循环的烘干室（图237），它们是加固的混凝土建筑物，其中三面是坚固的墙，一面是木制的轻型墙。该烘干室分成数个间隔，每个间隔容600～1000公斤要烘干的无烟药。隔墙应很厚，能承受无烟药着火事故时的高压，以便只有轻型墙受到破坏。轻型墙中的门装有一个加固的水泥天盖（雨搭），用以防止烘干室受雨淋，且若在无烟药着火时，能够使火焰朝向所要求的方向。该天盖（雨搭）壁是双层厚的。在轻型墙的下部，在天盖（雨搭）的上方和烘干室的门上都有带黄铜格栅的开孔，空气通过下孔进入，通过上孔逸出。空气通过用热水加热的水暖器，如箭头所示进行循环[17]。水暖器装在放置无烟药的铁架的下方。浅盘是用铺开在木架上的线网制成。当烘干小粒无烟药时，浅盘上也铺软棉布。另一个房间内装有使供给水暖器的水保持恒温的自动装置。水温比烘干室内温度高5℃，通常为60℃（室温为55℃）。

在55℃烘干至少需要24小时，但实际的持续时间主要取决于无烟药燃烧层厚度。在55℃下带状药的烘干时间与其燃烧层厚度的关系为：

燃烧层厚（毫米）	烘干所需的大约时间（小时）
0.8～1.5	24
2.3～2.5	36
3.2～7.5	48

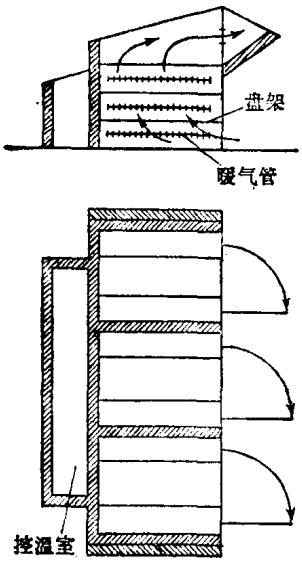


图237　法国使用的硝化纤维素无烟药的标准烘干室示意图

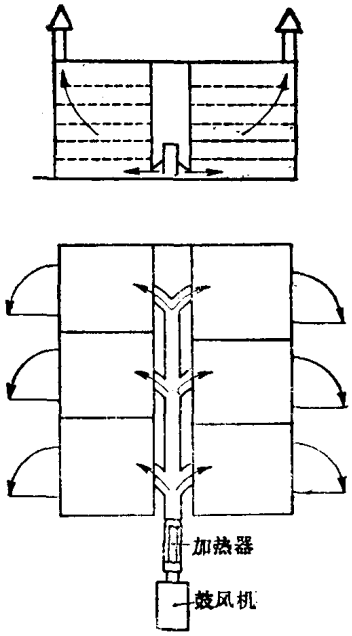


图238　带有机械通风装置的烘干室示意图

当烘干完毕后，向水暖器停止供热水，打开烘干室的门3小时，以便在卸料前冷却无烟药。

上述烘干室非常经济，因为它不消耗任何机械能。其缺点是空气循环很差，故延长了烘干过程，从而使无烟药露置在高温作用下的时间相当长。

带有机械通风装置的烘干室有很多种类型，柜式烘干器（图238）是最简单的类型之一。在这些类型的烘干器中，无烟药是分布在有空气自由通过的框架上。用鼓风机送入的空气通过加热器，然后从下面由管道送到烘干室的各部分。烘干室的门向外开，而外面的走廊（图中未示出）应很宽，能让装有要烘干的无烟药或在烘干后运出的无烟药的车通过。

还有一种烘干方法〔戴奎南（de Quinan）法，图239〕是将无烟药放置在黄铜板制的浅圆筒形（或其它形状）槽中，槽内衬有布，槽底带孔。鼓风机迫使热空气通过槽底进入槽内，再流经槽顶的一个出口逸出。烘干后，无烟药用冷压缩空气冷却。在带有机械通风装置的烘干室中烘干所需的时间约为使用自然空气流所需时间的一半。用机械通风装置烘干的缺点是强的空气流能促使无烟药中的二苯胺氧化，因此容易使药变成暗色（暗蓝或暗绿色）。

无烟药的烘干，在以前是最危险的操作之一，但是由于采用新的方法消除了危险的起因，因此它现在并不比硝化纤维素无烟药制造的任何其它工序危险。烘干时，必须遵循下列规则：

① 所有框架和烘干室的其它金属部件均应接地。

② 烘干室的门应用木制的或不发火金属制的夹板合拢。

③ 室内必须保持清洁，特别要注意除去洒落的无烟药，因为长期散布在框架上或地板上的无烟药随着时间的增长会自动进行分解，因此往往成为烘干室中无烟药着火的起因。保持水暖器的清洁尤其重要。

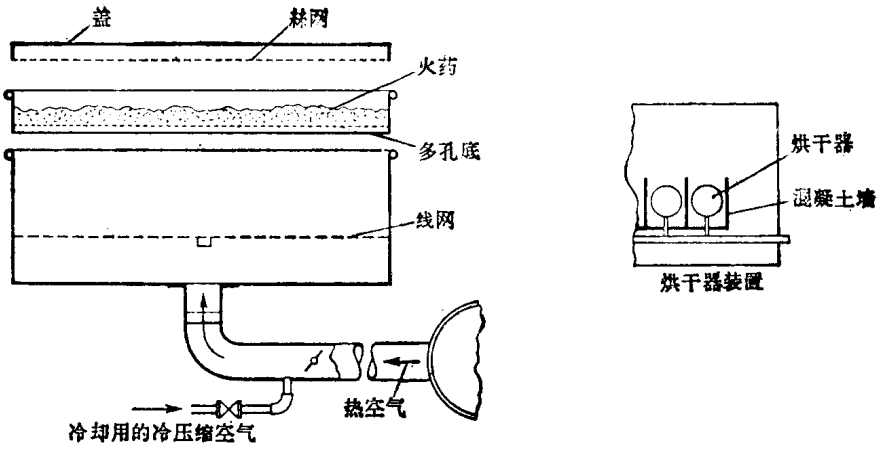


图239　戴奎南烘干器的示意图

④　无烟药在冷却到30℃时才能从烘干室中取出。

（3）用红外线烘干　有人[18]研究指出，用红外线烘干可以把除去溶剂所需的时间降低20倍或甚至100倍，但由于下列两个原因，使用红外线干燥是昂贵的。

①　用红外线所供给的热比蒸汽加热昂贵（至少是蒸汽加热的3倍）。

②　只有燃烧层薄的无烟药可以用红外线烘干，因在燃烧层厚的情况下，药表面成为干皮，而在干皮底层还未烘干，这可能影响燃烧的均一性。

由于后一原因，红外线现在还没有用来烘干硝化纤维素无烟药。

红外线烘干器的装置将在下文讨论（第479～480页和图254和255）。

（4）无烟药的温水处理　用温水处理（“浸水”）最后除去溶剂的方法可参阅资料[19]。用这个方法将溶剂从无烟药中除去比任何其它方法都迅速。由于该法大大加速了生产，故在第一次世界大战中广泛被用来制造硝化纤维素无烟药。那时浸水的温度为80℃，甚至90℃，但这种温度是不合适的，这有下列三点理由：

①　由于水温高，一些二苯胺溶解，因此降低了无烟药中安定剂的含量。此外，高温使二苯胺的氧化反应更剧烈。

②　由于水温高，使硝化纤维素从胶态中部分凝结出来，在表面上尤其如此。

③　使无烟药变成多孔，这通常是不希望的。

经温水处理的无烟药可以很容易地跟未经温水处理的无烟药区别开，后者保留一定的透明性，而前者是黯淡的、不透明的（由于部分凝结）；而且由于二苯胺在水存在下于高温下进行反应的缘故，它通常是深暗的，呈灰绿色。

倘若无烟药只经预烘，但还没有在高温下烘干，则温水处理是最有效的。当在高温下（50～80℃）烘干后，在无烟药表面上生成了一层干皮，这妨碍内部溶剂分散进入水中。为此，最好在低温下（15～30℃）浸泡预烘无烟药，然后温度逐渐升至50～60℃。

在高温下剧烈的长时间的温水处理，与长时间烘干一样，会降低无烟药的安定度。人们认为，含大量溶剂的未经烘干的无烟药进行温水处理时，安定度下降得特别明显，其部分原因可能是由于在温水处理时，未经烘干的无烟药损耗的二苯胺比含少量溶剂的烘干的无烟药较多。

长期的细致的研究证明，如果无烟药在水分易渗透的潮湿大气中压伸后立即预烘，则它的安定度将受到损害。但是，如果无烟药在密闭空间用干燥空气的气流烘干而无水分进入时，则安定度不致降低。在后一种情况中，无烟药烘干后是否浸水处理对安定度都没有影响。用现代化的预烘装置，温水处理时不用顾虑安定度会降低，除非温水处理太剧烈（在90℃和90℃以上进行温水处理应认为是有害的，在80℃进行温水处理不应超过72小时）。

有时，当要求高度松质无烟药（例如高锐度的猎枪药或训练用无烟药）时，则将从压伸机中压伸后的带状或绳状无烟药立即浸入热水中，这时跟着发生溶剂的剧烈蒸发，带状或绳状药膨胀，在内部便形成孔隙[20]。松质无烟药还可以在药团中预先加入可溶于水的盐类（用浸泡提取）来形成，一般是采用硝酸钾，故这时无烟药中保留了一定量的硝酸钾，从而提高了无烟药的锐度。

以醇和醚作为溶剂的硝化纤维素无烟药的温水处理，应能使进入水溶液中的溶剂（主要为醇）可以回收。用挥发性溶剂（例如丙酮）制造的硝化甘油无烟药不应温水处理，因为水会除去无烟药中的一些硝化甘油。

如前所讨论的，温水处理往往可以用减压烘干代替[21]。但是，这需要使用昂贵的装置，因此用得很少，或者只小规模地运用。

温水处理可以在冷的、在室温（15～30℃）下不加热的水中进行，或在高温（50～80℃）下进行。

在第一种情况中，使用大混凝土槽，且最好用上釉瓷砖衬里。温水处理时，小粒药系装在布袋中，但它的缺点是妨碍药粒间水的循环。带状或管状药可在黄铜筛、带孔的黄铜板制成的篮筐中浸水处理，或在浸没于大桶中的带孔木箱（以利于水通过）中温水处理。为增加水的循环，加快温水处理过程，可以用泵使水循环。泵的扬水量必须与桶的容量适应（例如对容量约35米^{3}的桶，水应以300升/小时循环）。为了便于装卸无烟药，可以安装一个带有不发火的机械装置的电升降机。

虽然在热水中浸泡使用较小容积的桶较方便，但采用的方式与上述非常类似。使水加热的装置也应起到使槽中的水循环的作用。

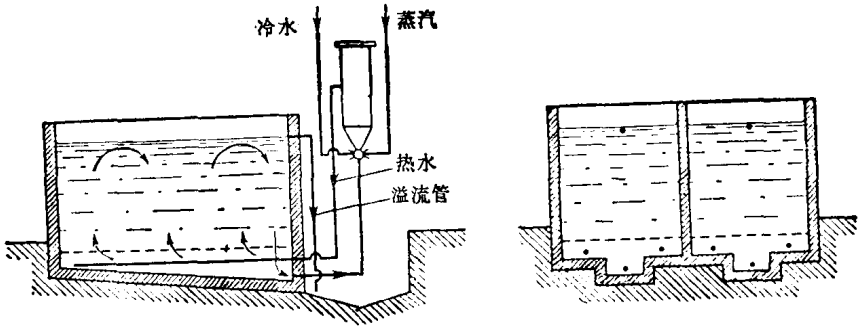


图240　管状无烟药温水处理的混凝土槽

图240所示的是在法国使用的典型的无烟药温水处理槽。它由混凝土制成，分成两部分，每部分长2.3米，宽1.0米，深1.4米。槽外壁厚10厘米，可装300～700公斤物料。离槽底一定距离处，铺有一块硬的多孔黄铜板，在板的下方有供给热水和从下部排出需加

热的水的管道。每个槽都有自身的用蒸汽喷嘴加热的系统，并装有把过量的水排入专用容器的溢流管。最好使用把水预热到50℃的大容器，然后将水从该容器中抽出，以用来温水处理无烟药。上述温水处理槽的蒸汽消耗如下：

将水从50℃加热到80℃——约需580公斤/小时。

保持水温为80℃——约需650～850公斤/小时。

温水处理的时间取决于温度和无烟药的类型，即水温越低和无烟药越厚，温水处理的时间越长。某些工厂规定，对于大粒药（约7毫米厚），如温水处理温度降低10℃，则温水处理时间需延长为原来的3倍，例如在80℃时的温水处理持续32小时，则在70℃时的温水处理需持续96小时，在60℃时需持续288小时。

还有的数据表明，如果温水处理温度降低10%，则小粒药（厚0.5～2毫米）的温水处理时间需要延长50%。

温水处理时间还取决于无烟药以前是否烘干过（挥发物含量烘至1.5～2%）或者只是预烘过（挥发物含量烘至10～15%）。在后一种情况中，温水处理有效得多，虽然此时存在安定度有可能被降低的危险。

温水处理能大大增大无烟药的锐度至一定程度，这个程度取决于所采用的温水处理的方法。下述例子可以说明将药烘干或不烘干进行温水处理的效果。将某种无烟药的一个试样首先在55℃下烘干24小时，然后在80℃下温水处理12小时，最后在55℃下烘干24小时。同时将该无烟药的另一个试样首先在50℃下温水处理8小时，然后在80℃下温水处理10小时，最后在55℃下烘干24小时。

发现未经预烘而经温水处理过的无烟药燃速较快，在75毫米炮中，得到的初速和膛压比在温水处理前经烘干的无烟药分别高9米/秒和37公斤/厘米^2。

表180所列数据说明附加的温水处理（光泽后——见第472页）对步枪片状药的锐度增加的影响。

剧烈的温水处理可使带状药或管状药变形，尤其是厚的带状药或管状药。这是推荐温水处理应在逐渐升高的温度下进行的另一个理由。例如，温水处理可在30℃下进行12小时，在45℃下进行24小时，在60℃下进行48小时。为了防止尤其是防止在高温下温水处理时药的变形，可用带有黄铜弹簧的黄铜环将带状药或管状药箍成束。

温水处理后，需烘干无烟药以除去水分和某些残留溶剂，在55℃下烘干需4～160小时，这视无烟药的燃烧层厚度而定（烘干的持续时间在讨论空气自然循环烘干室时已经给出）。

表 180

附加的温水处理		增值	
时间（小时）	温度（℃）	Δv（米/秒）	Δp（公斤/厘米^2）
24	80	36～44	300～450
24	85	45～60	350～550
24	90	60～70	500～600

烘干后，如果炮药（带状药或管状药）在温水处理时发生了变形或变色，则需要进行第二次选药。

6. 由温水处理后的水中回收溶剂

硝化纤维素无烟药的温水处理涉及对进入水中的溶剂（主要是醇）的回收。如果温水处理的水中的溶剂含量不小于5%，则回收这部分溶剂是值得的。使用一种逆流温水处理装置时，水中的醇含量可以增加到15～20%，这就使得溶剂的回收更为有利。

第一次世界大战期间，法国在进行温水处理时就同时进行了溶剂回收。法国使用由3个桶组成的一组温水处理桶（图241）。向桶1里注入用蒸汽喷嘴加热过的新水，此水由

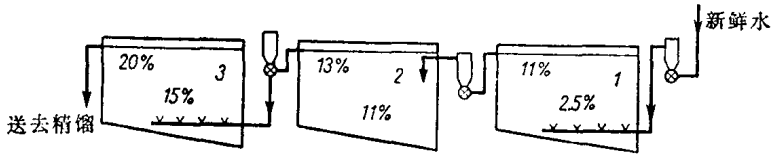


图241 无烟药温水处理桶组（标明了各桶不同部位的醇含量）

桶1经过溢流管和喷嘴再进入桶2的上部，然后进入桶3的下部。未经温水处理的无烟药以相反的次序送入桶中，即先送入桶3，在这里经温水处理后再送入桶2，最后送入桶1。在50℃下进行温水处理时各桶内醇的浓度如下：

桶1	下部	2.5%
	上部	11%
桶2	下部	11%
	上部	13%
桶3	下部	15%
	上部	20%

来自桶中的水平均含醇量为18.5%，返回精馏。

人们会认为这个方法可能会造成二苯胺的损耗比用在水中一次温水处理（此时在温水处理后水中醇的浓度小于6%）时大得多。但是，事实并非如此，用组合法温水处理时，二苯胺的损耗不到0.01%。

无烟药用热水浸水时，除了从温水处理的水中回收醇外，还必须回收和水蒸汽一同从处理桶中逸出的醚和醇蒸汽。例如，含25%挥发分(只经预烘和没有烘干的)的无烟药，从温水处理桶中逸出的蒸汽冷凝液的组成见表181[22]。

表 181

气相的成分	在50℃进行温水处理		在80℃进行温水处理	
	开始时	结束时	开始时	结束时
醚 (%)	92	85	82	52
醇 (%)	5	10	13	32
水 (%)	3	5	5	16

在这些实验中，80℃时温水处理所放出的蒸汽冷凝液量，为所用无烟药量的2～3%。

为了回收在热水中进行温水处理所放出的溶剂蒸汽，处理桶上安装有密封的盖和将蒸汽送往冷凝的管道。在桶中每700公斤无烟药可得到30公斤含96%醚的液体。

在另外一个工厂中，用冷凝溶剂蒸汽的方法，每100公斤在60℃和80℃下进行温水

处理的无烟药，可得到4公斤含醚和醇分别为71%和16%的液体。

7. 无烟药中残留溶剂和水分的含量

用挥发性溶剂生产的无烟药应尽可能全部除去挥发性溶剂，这是因为过量残留溶剂对无烟药弹道稳定性有影响。硝化纤维素无烟药中残留溶剂的含量应低于1%，在大粒药（厚片状、带状或管状）中，其含量可较高，但在小粒药中，则应较低。表面用樟脑胶化的无烟药还含有一定量的未与硝化纤维素结合的樟脑，它会在加热或贮存时挥发掉。

除了残留溶剂外，硝化纤维素无烟药还含有一定量的水分，这种水分或者是烘干时没有完全除去的，或者是进入无烟药中的。

硝化纤维素无烟药部分地用吸湿的、非胶质的纤维状硝化纤维素组成，因此它略具吸湿性。无烟药的胶质部分不大吸湿，但保留有一定量的残留溶剂（主要是醇）。醇是一种亲水性物质，它增加了整个无烟药的吸湿性。硝化纤维素无烟药的吸湿性取决于硝化纤维素的总氮量，硝化纤维素的氮量越高，其吸湿性越低（第Ⅱ卷第211页）。总含氮量为13%的硝化纤维素无烟药能吸收1.0～1.5%的水分。含氮量为12.5～13.0%时，无烟药的水分含量可增加到1.5～2.0%。这些吸湿量是对中欧的气候而言的。在干燥的气候中，吸湿量较上述值低；而在潮湿的气候中则较高。根据资料[23]，对于燃烧层厚度超过0.8毫米的片状或管状无烟药，吸湿性可用下式表示：

$$y = \frac{a}{x}$$

式中，a是常数，x是片状或管状药的燃烧层厚，y是在80℃下烘干3小时所测得的水分含量。

用中定剂、樟脑或硝基化合物在表面钝感处理的硝化纤维素无烟药吸湿性不大，这是因为在表面上的凝胶层构成了一层非吸湿的覆盖层，它能防止无烟药内部吸收水分。含芳香族硝基化合物（例如二硝基甲苯或二硝基二甲苯）的硝化纤维素无烟药的吸湿性不大。

资料[12]报导了含各种不同物质的仲棉吸湿性的特性数据：

仲棉含有	吸湿性
5%水解纤维素	2.79%
10%结晶二硝基二甲苯	2.09%
10%二硝基二甲苯油状物	1.99%
10%结晶二硝基甲苯	1.92%
20%结晶二硝基甲苯	1.23%
25%结晶二硝基甲苯	1.06%

由于硝化甘油-硝化纤维素或硝化二乙二醇-硝化纤维素凝胶实际上是非吸湿的，因此，硝化甘油和硝化二乙二醇无烟药是最不吸湿的（实际上不吸湿）。所以即使那些含高硝化度硝化纤维素（部分呈纤维状态）的无烟药也不吸湿。

从水分和残留溶剂对无烟药弹道性能的影响来看，测定水分和残余溶剂含量的分析方法是极重要的。不同国家使用的分析方法不同。第一次世界大战期间，测定硝化纤维素无烟药水分含量的方法如下：

俄国	在100℃下烘干6小时

法国	在60℃下烘干 4 小时
美国	在减压下于60℃烘干 6 小时

维也里曾研究了在 40～130℃下加热硝化纤维素无烟药时重量的损失，他得到一条具有代表性的曲线（图 242），这条曲线由两部分组成：部分Ⅰ非常陡，部分Ⅱ稍微倾斜。曲线的第Ⅰ部分主要相应于放出水分，而第Ⅱ部分相应于放出残留溶剂。

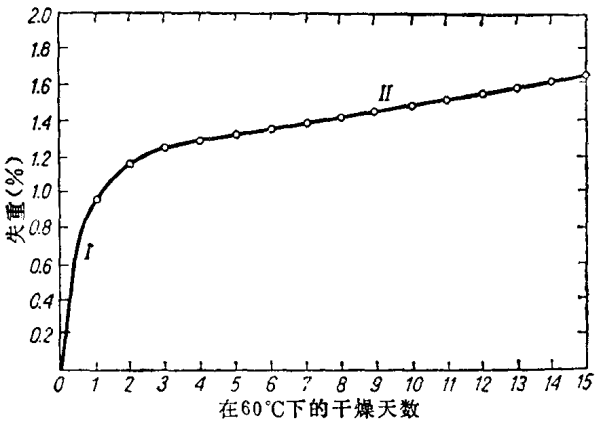


图242 60℃下硝化纤维素无烟药的重量损失
Ⅰ—水分的放出；Ⅱ—溶剂的放出[24]。

维也里曾比较了在 110℃、75℃和 40℃下残留溶剂的损失量，他发现按如下相同时间数加热无烟药时其损失量相等：

110℃下的	小时数
75℃下的	天数
40℃下的	月数●

在法国，维也里的实验提供了测定在 110℃下烘干的前 4 小时（第Ⅰ阶段）的失重和随后的 16 小时（第Ⅱ阶段）的失重的根据。

第Ⅱ阶段的失重是无烟药中残留溶剂含量的函数，它通常为 0.3～1.00%，而残留溶剂含量约为 1.5～3.5%。对于估计残留溶剂的含量，测定第Ⅱ阶段的失重是一个方便而迅速的方法。

残留溶剂总量的测定方法是把称量好的无烟药样品部分溶于溶剂（醇和醚的混合物）中，然后加水，使硝化纤维素从溶液中以絮凝状物沉淀出来。将溶剂蒸干，再溶解和加水沉淀，最后烘干，然后测定硝化纤维素的重量。无烟药样品重量和硝化纤维素重量之差即残留溶剂的重量。

有人[25]区别了：

① 总挥发分（TV）含量。

② 外部水分（EM）含量（通过在 100℃下烘干 1 小时测定）。

③ 残留溶剂（RS）含量（由 RS＝TV－EM计算得出）。

水含量的增加使无烟药的锐度降低。根据计算，水含量增加 1%，则无烟药的锐度系数（第 405 页）减小 13%。

在轻武器和小口径炮中，水含量增加 0.1%，初速和膛压分别降低 4～5 米/秒 和 50～70 公斤/厘米^2。

在中欧的气候下，在 60℃下烘干 4 小时，测得的水含量应恒定在 1～2%范围内。如果该水含量在较剧烈的条件● 下测定，则上述数值相应地较高。

8. 表面胶化处理（钝感处理）

● 即在110℃下加热 n 小时，与在75℃下加热 n 天及40℃下加热 n 月，其失重皆相同。——译者注

● 指烘干温度较高和时间较长。——译者注

人们曾企图用比药粒内部燃烧较慢的钝感层包覆药粒的方法，以改良小粒（片状或管状）枪药的弹道性能。由于燃烧一定时间后，片状药的燃烧表面会减小，因而较高的燃烧速度便于保持压力稳定，因此这种药粒应能产生较好的弹道效应（应较“增燃”）。

最初，曾试图用阿拉伯树胶或明胶包覆无烟药粒，当烘干时，这些物质的水溶液留下一层钝化物质。实际上这种无烟药产生的弹道效应略好（较“增燃”），但用中定剂、樟脑或二硝基甲苯胶化药粒表面能获得最佳的结果。由于硝化纤维素无烟药含大量纤维状、未胶化的强棉，故用非挥发性溶剂包覆药粒以生成一层燃烧缓慢的全部胶化的表面层。越往药粒内部，溶剂浓度逐渐降低，因此，无烟药的燃速随着外层的燃尽而增大。

钝感处理几乎总是伴随着用小量石墨光泽药粒。钝感的持续时间和温度在很大程度上取决于钝感剂的种类。用强钝感剂，钝感时间可以缩短，温度也可以降低。例如，当使用樟脑时（使用的钝感剂中最强的），温度可保持在30～35°C；而采用中定剂时，温度应为50～55°C；采用二硝基甲苯（使用的钝感剂中最弱的）时，则温度应为80～90°C。

9. 步枪药的光泽

片状或管状步枪药应进行钝感处理及包覆石墨，这通称“光泽”，它是步枪药（用于口径为7.6～20毫米）制造中最细致的操作。

光泽通常在铜鼓或黄铜鼓中进行。这些转鼓可以是带有水平轴的圆筒，装有装卸料用的孔和用于供给溶液和无烟药预干的孔（图243）。在糖果点心工业和制药工业中用来制造糖果和糖衣药丸的转鼓也可以采用（图244）。某些这类装置具有加热夹套，因此有可能在内部获得高温（50～80°C）。转鼓的内部加有肋，这能使转鼓旋转时无烟药可被提升得较高，从而提高了光泽效果。转鼓可装100～300公斤无烟药，转速约为30转/分。

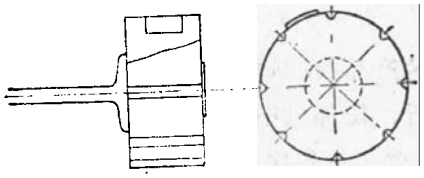


图243 小粒硝化纤维素无烟药光泽用转鼓装置示意图。

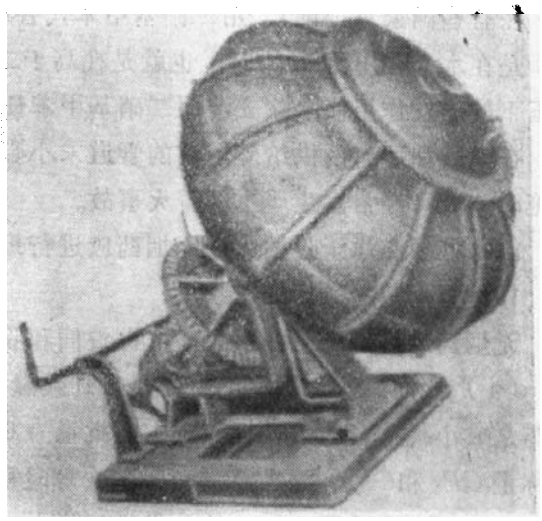


图244 小粒硝化纤维素无烟药光泽用的滚糖装置（滚糖桶）[7]

光泽一般如下进行：将经温水处理和烘干的无烟药和石墨（占无烟药重量的0.01%）一同置于转鼓中。操作一开始就加入石墨能增加无烟药的电导并防止它聚积静电，从而减少了光泽期间可能出现的事故。

在初步的“干”光泽数分钟后，通过转鼓旁侧的开孔加入钝感剂-中定剂（第486页）（为无烟药重量的3%）或樟脑（1.5～2%）的醇溶液，这些物质通常以10～20%的溶液用压缩空气喷入。使用中定剂时，溶液的温度应约为50°C，使用樟脑时则应为30～35°C。用中定剂时，转鼓中无烟药的温度不应超过40～50°C，用樟脑时则不应超过25～30°C。这种

温度可以通过将光泽工房的温度保持在足够高来获得。由于转鼓内容物的温度稍高于环境温度，因此，光泽工房的温度应比转鼓内所要求的温度低几度。

将溶液加入转鼓中，然后用盖盖住，运转1小时或几小时，然后打开边盖使醇蒸发，因而逐渐使无烟药预干。在后一操作中，再加入小量石墨，以使其总量达0.25～0.3%。醇由转鼓中蒸发时可予以回收。为此，不卸去鼓盖而在盖上接上一根导管，使转鼓内产生减压，然后用凝聚法或吸附法回收抽出的溶剂。

整个光泽操作需持续4～20小时，视所用方法而定。可用测量假密度的方法来检查光泽效率，光泽前假密度为0.700，光泽后为0.800～0.900。在某些工厂中，当光泽片状药时，还加入等于无烟药装料量1/3的木球，这些木球能起促进片状药表面光滑和获得所要求的假密度的作用，还能防止药粒受钝感剂溶液的作用而结块。

光泽工序有很多改进，例如加入中定剂或樟脑时不用溶剂，或采用热的（例如80℃）水乳浊液，而在光泽的最后阶段将水挥发。使用带加热夹套的摇摆转鼓可促进水或溶剂的蒸发。

光泽后，使无烟药在50～80℃下温水处理一短时间（4～8小时），然后烘干。这是由无烟药中除去未与硝化纤维素结合的任何过量钝感剂的很重要的一步操作，这样可使无烟药中钝感剂的含量稳定。如果光泽后无烟药不进行温水处理，而只烘干，则在无烟药贮存时可能改变其弹道性能，特别是有可能减低初速和增大膛压，这是由于存在于未经温水处理的无烟药中的未与硝化纤维素结合的过量钝感剂在贮存时渗入无烟药里层之故。

在有些国家（美国），用二硝基甲苯代替中定剂或樟脑包覆管状步枪药的表面，此时光泽是在水存在下于80℃时，也就是在高于二硝基甲苯熔点时进行的。当光泽进行时，借减压下的蒸发作用使水除去，而二硝基甲苯便保留在管状药的表面上。

在转鼓和所有的供给醇溶液的管道未小心地接地前，光泽操作是危险的，未采取接地措施时，光泽经常发生严重的着火事故。

温水处理和烘干过的光泽无烟药应进行最后的筛分以便使药屑和药粒分离。

10. 无烟药的最后加工

无烟药最后加工有两道工序，即混同和吸湿。

（1）混同　这一工序的目的是得到大量均一的产品批，每批计5000～50000公斤。无烟药是成小批生产的（在捏和机中的批量为60公斤，压伸机中压伸出来的药量也小），由于称量CP_1和CP_2、添加溶剂和二苯胺等时稍有误差，故各次难以得到完全相同的产品。在加工的后几个阶段，均一的各批批量增大，并达到相应于温水处理桶或烘干器所能容纳的量，每批达1000公斤。在步枪药中，约为300公斤的转鼓装料可以认为是符合均一性的。

制造要求高精度的无烟药（光泽步枪药）时，可测定每次光泽转鼓装药的弹道性能，并将所有转鼓的内容物按下述原理混同，即各种不同弹道性能的无烟药的混合物的弹道性能，符合算术平均值法则。

普通炮用无烟药的弹道性能较易控制，因此不检验要混同的各批无烟药，除非长期停工后又重新生产，或采用新类型的硝化纤维素，或由于某种理由对生产质量有怀疑或其它情况时。在这种情况下，每个生产批（例如每个烘干器的物料）要先进行弹道试验，然后根

据下述规则混同。

混同方法取决于无烟药是粒状（片状或短管状）还是带状（或长管状）。

粒状药（加农炮药或步枪粒状药）的混同是容易的，可使用类似于黑火药混同用的简单的漏斗装置（第282页）。在美国，混同使用的是由塔组成的连续操作装置。塔内有一系列漏斗，一个比一个高（图245）。由几个烘干室来的无烟药被送到上面漏斗里，并连续地流经所有漏斗，以进行部分混同，然后无烟药落入运输器，将其送到另一系统的漏斗的上部，重复进行混同。此时无烟药又向下流动，得到进一步混同，随后再落入运输器，又被送到第一系列漏斗的上部，如此不断循环。经数次循环后，无烟药乃充分混同。图246和247所示的是混同工房概貌。

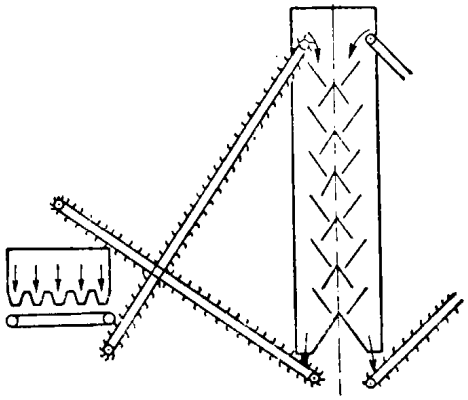


图245　连续操作的无烟药混同装置示意图

带状药或长管状药能按下述方式用手工混同。把装有来自不同烘干室的无烟药的布袋放在供混同用布的四周，工人将带状或管状药倾倒在布上并握着布的四角使无烟药混同。这样混同后的无烟药重新倒回布袋，并再行重复整个过程。

图248所示的是能使操作顺利进行的混同操作的安排。Ⅰ表示用于混同的来自6个单元（烘干室）的布袋放置的顺序，Ⅱ表示布袋的最后的位置。工人沿着如箭头所示的矩形各边行走，轮流将装管状药的布袋倒空。在布上混同后，再将药倒入图中字母A所示的布袋中。在布上混同的下一步是产生新的多少已经均一的一批产品（如字母B所示）。当放置在布四周的所有布袋中的内容物已混同后，重复将布袋A、B等内的药再混同数次，直到获得足够均一的产品为止。

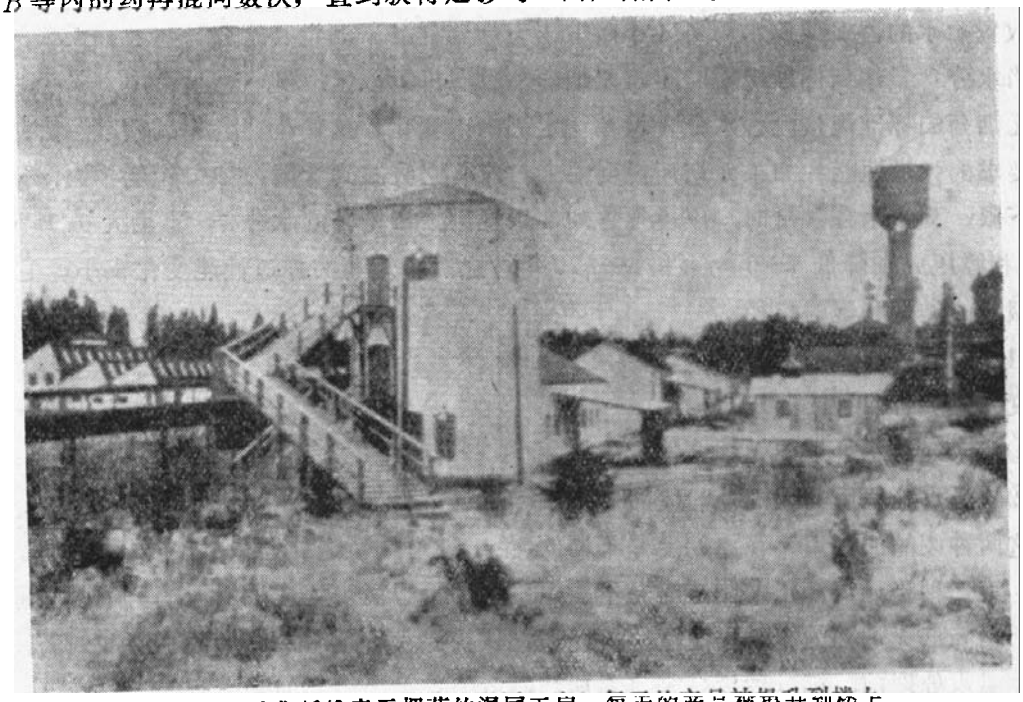


图246　硝化纤维素无烟药的混同工房。每天的产品被提升到楼上，通过混同装置得到均一的10～15吨的批。

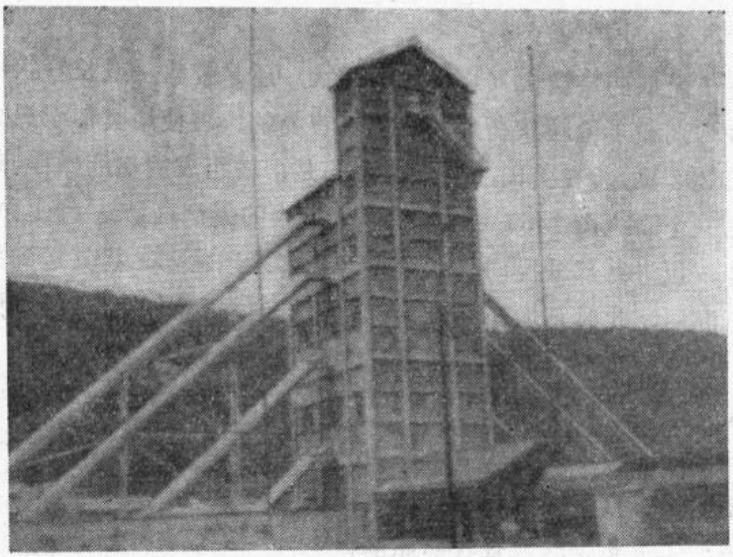


图247　无烟药混同塔[26]

（2）吸湿　温水处理和烘干后，无烟药所含的水分通常比标准规定的要低，因此应进行吸湿。同混同一样，吸湿方法取决于无烟药是粒状、带状还是长管状。

粒状无烟药吸湿的最简单方法是，将它们装入转鼓中，根据无烟药水分含量的分析，往转鼓中注入计算量的水分。盖好盖，使转鼓转动约30分钟，无烟药中的水分含量即达均一。

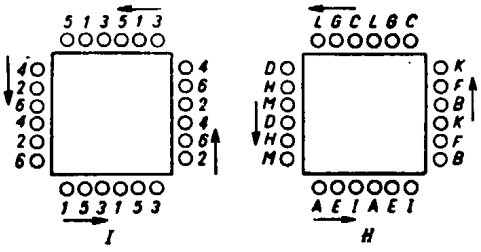


图248　混同大粒药安排

带状或管状药的吸湿方法一般是，把它置于屋中，放在支在地板上的架上或铁格上，上面放置贮水的器皿或倒水。每几小时取出无烟药样品，测定其水分含量。一天或一天多后，当水分含量达到标准规格时，将无烟药从吸湿机上取出，倒入密封箱中。

无烟药的标准规格允许水分含量在一定范围内变化，这使生产者能调整水分含量以获得所要求的弹道性能。如果无烟药锐度很大，应将它吸湿到上限；如果锐度不大，则只吸湿至下限。测量水分含量时，应遵守下列实用规则。步枪药的水分含量增大0.01%，初速V_0和膛压分别降低4～5米/秒和50～70公斤/厘米^2。炮药的弹道性能变化较小，它取决于无烟药的类型和炮的口径。

11. 废品的加工

废品主要有两种：

① 未经温水处理的无烟药的废品。

② 温水处理后的无烟药的废品。

这两种废品的利用，在原则上是不同的。第一种可重新送到捏和机中返工；而在一般情况下，第二种当无烟药正常制造时是不能返工的。由于温水处理后的无烟药除了立即使用的外，会降低无烟药的化学安定度，因此通常认为温水处理后的无烟药不能加到药团中。

在温水处理前，第一种废品来自无烟药制造的各工序。它们是：

① 来自捏和机和运输设备的残留药团的碎片。

② 从压伸机压出的不成型的带状或管状药。

③ 留在压伸机冲头底部和药模间的药饼。

④ 切药后，经筛选尺寸或形状不标准的片状、带状或管状药，未经烘干的或有时是烘干（烘干后筛选时）的废药。

小尺寸的无烟药生成的废品以②和④较多。

这些废品的加工方法是将它们溶解于醇醚混合物中，捏和成药团，再在压伸机中过滤以除去机械杂质，最后将其加入捏和机中的新药团中。

由于废品①和②含有大量溶剂（60～100%），将它们和溶剂一起直接装到捏和机中捏和1～2小时，再在以多孔钢板（孔径约1毫米）代替药模的压滤机中过滤。由于无烟药中残留溶剂中的醚比最初用于制造无烟药的混合溶剂中的醚较少，因此加到废品中的溶剂，其中含醚应较多（醚和醇的重量各约为70%和30%）。

由于废品④所含的残留溶剂不多（20～30%），因此它溶解的时间要长些。溶解时，将其倒入气密罐中（每批30～35公斤），用溶剂浸没，使溶剂总量为100～150%。所用溶剂中的醚量应较多（70～75%重量的醚和25～30%重量的醇），这和废品①和②所用的溶剂一样。溶剂注入后，将罐密闭，每15或30分钟翻转90°，共进行2～4小时（带状或管状药越厚，溶解所需的时间越长），然后把罐翻转，使上部向下，几小时后再转回到正常位置。

如为小粒药（燃烧层厚0.5～1.5毫米），可在几小时后将罐中的药送至捏和机中，以生产均一的药团。如为大粒药，废品的溶解需要4～10天或更多的时间。例如燃烧层厚为3毫米的药，溶解需要4天；而燃烧层厚为7毫米的药，则需要20天。在捏和机中混合后，将药团过滤，然后加到捏和机的正常药团中。

虽然废品③含有大量溶剂，但它的加工基本上和废品④相同。原因是废品④的药饼厚，使它溶解缓慢，为加快溶解过程，可将药饼在放入罐前切成几块。

加入捏和机中新药团中的废品量取决于制造时工厂产生的废品量。每100公斤新硝化纤维素能加20～90公斤废品。自然，加到新药中的废品应具有合适的氮量和总溶解度。

温水处理无烟药时产生的废品主要用于弹道的预备试验，但也能转制成价值较低的各类无烟药，此种药应打上速用的标记（练习用或猎枪用无烟药）。虽然这种无烟药溶解的时间较长，但是它们用溶剂处理的方式仍和废品④相同。在两次世界大战时，由于无烟药消耗很快，故温水处理的废品也用来回收。

8-3-5 不安定无烟药的安定处理

如果无烟药的安定度与规格要求值的差别不是很大，则可以通过把它浸泡在二苯胺的醇溶液中而得到改进。

为此，可将无烟药置于圆筒中，筒中充以二苯胺溶液，密封后静置数天。二苯胺的浓度必须使其总量不高于无烟药重量的0.5～1.0%。

有些方法还要推荐采用添加有少量醚的醇溶液（例如每5份醇中有1份醚），醚能使部分硝化纤维素溶胀，因而促进了二苯胺溶液向带状药或管状药中的渗透。醚的用量应不致造成硝化纤维素的溶解。

§8-4 球 形 药

在1936和1940年间，有人[27]设计了制造均一的球形硝化纤维素无烟药的方法（图250)。工业上采用的制造方法可参阅资料[28]。

图249所示的是制造球形药方法的流程图。将含约13.45%氮的硝化纤维素在煮洗桶中进行安定处理，在打浆机中细断，然后在水下导入装有搅拌器和含醋酸乙酯及小量二苯胺的蒸馏釜（1）(图251)中。釜中还加有碳酸钙。当在醋酸乙酯中溶解硝化纤维素时，水的存在没有坏处。由于在有机溶剂（醋酸乙酯）相中含有二苯胺，因此可中和溶解在醋酸乙酯中的酸性产物；同时碳酸钙仍悬浮在水相中，可中和来自硝化纤维素中的从有机相进入水相中的酸，因而完成了硝化纤维素中酸性产物的中和与硝化纤维素的最后安定处理。因此，研究者们认为，使用完全安定处理的硝化纤维素是没有必要的，因为采用未在煮洗桶和精洗器中安定处理的硝化纤维素来制造球形药，可以更快并同样成功。

当蒸馏釜中内容物混合0.5小时后，加入保护胶体溶液（阿拉伯树胶或淀粉)，以保证悬浊液的均一性。然后剧烈搅拌物料，直到小球形成。此后操作程序的变化取决于所要求的球形药是疏松和燃烧迅速的，还是致密和燃烧缓慢的。对于第一种情况，应降低蒸馏釜中的压力以迅速蒸馏掉醋酸乙酯。蒸馏时，小球变硬，但仍应保持它的形状。如溶剂蒸馏得太快，则药粒变长。蒸馏速度应使溶剂从药粒表面蒸发的速度不快于它从药粒内部向表面移动的速度。因此蒸馏在开始时应缓慢，而在球的硬表面已形成的末期则应迅速。由于球形药含有大量的水，因此烘干（筛选后的下一道工序）便能使它们变疏松。

但是，如在硬化前，也就是溶剂蒸馏前使球脱水，则它们的密度可高。为使球形药脱水，可在蒸馏釜中加入一定量的硫酸钠。由于在球周围的水溶液的高渗透压，水便从球中移到溶液中，因此球便脱水。脱水程度受时间、温度和硫酸钠溶液的浓度所控制。

醋酸乙酯的蒸馏，或是把蒸馏釜中的压力降低，或是把温度升至77℃（在大气压下醋酸乙酯的沸点）来进行。

馏出物（在容器（2）中）包括一层为水饱和的醋酸乙酯和一层溶有8%醋酸乙酯的水。将水层精馏可回收溶剂。从馏出物中总计可回收95%的所用的醋酸乙酯，并将其重新循环使用。

浆料中的球冷却后，可用硝化甘油将其包覆。为此，采用溶于甲苯的硝化甘油水乳液处理小球，所用的硝化甘油量达无烟药量的15%。于减压下加热，使甲苯馏出，留下的溶于硝化甘油的硝化纤维素固体溶液乃成为一层包覆物沉积在球的表面上，该表面然后可用类似的方法用中定剂包覆，也就是将中定剂溶于与水不互溶的、也不溶解硝化纤维素的溶剂（如甲苯）中以生成乳状液。

如果球形药是硝化甘油含量很高的真正双基药，则硝化甘油通常和醋酸乙酯溶剂一同在制造的第一个阶段加入，过就形成了硝化纤维素和二苯胺在硝化甘油和醋酸乙酯中的溶液。以后的操作程序则与上述类似，也就是迅速混入醋酸乙酯，使球形药脱水和蒸掉溶剂。对于3000公斤重的批，从溶解到造粒完毕，整个操作约需16小时。

用这种方法生产的药粒水浆送至贮槽（3)，一直存放到实验室得出产品合格的报告。如果报告指出球粒的大小不合格，则应将它们从水中分离，并重新溶解于醋酸乙酯中，进

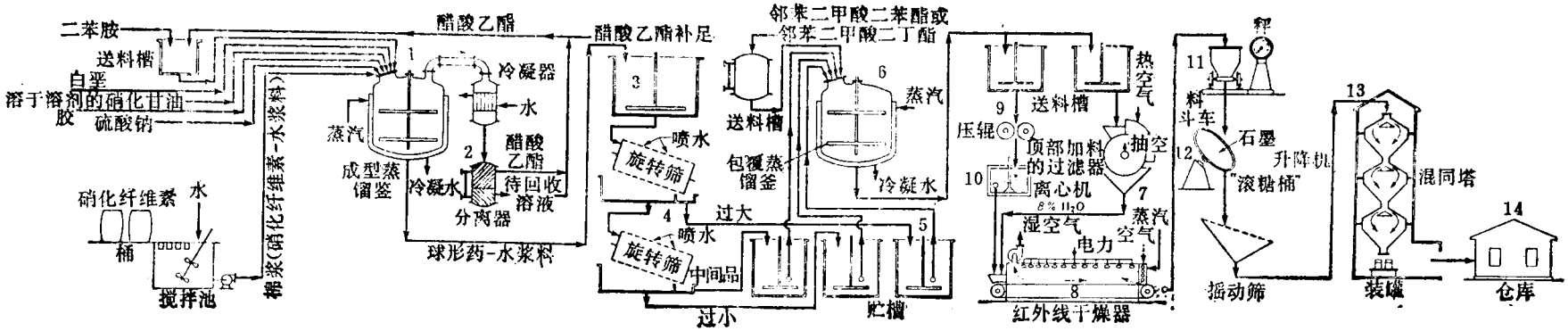


图249　球形药制造流程图[28]

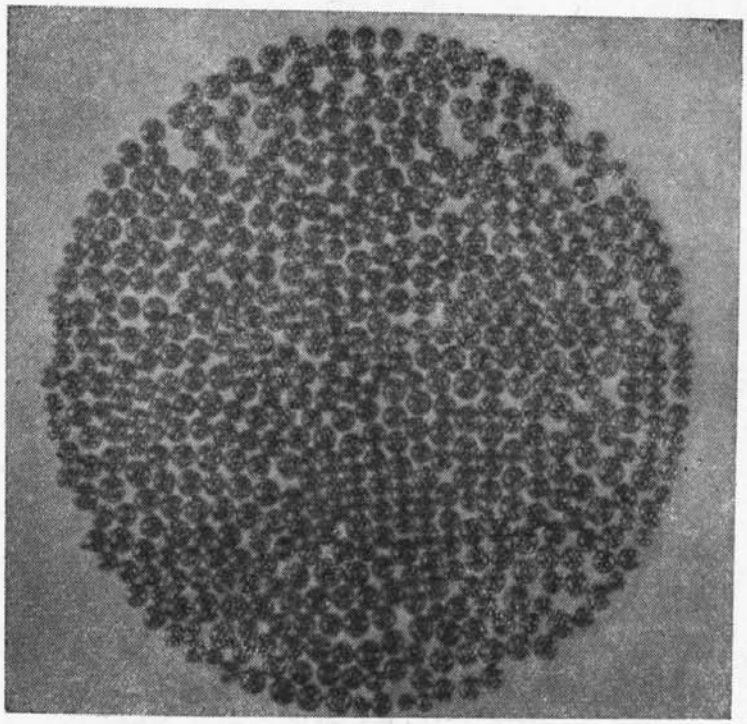


图250　球形药[29]

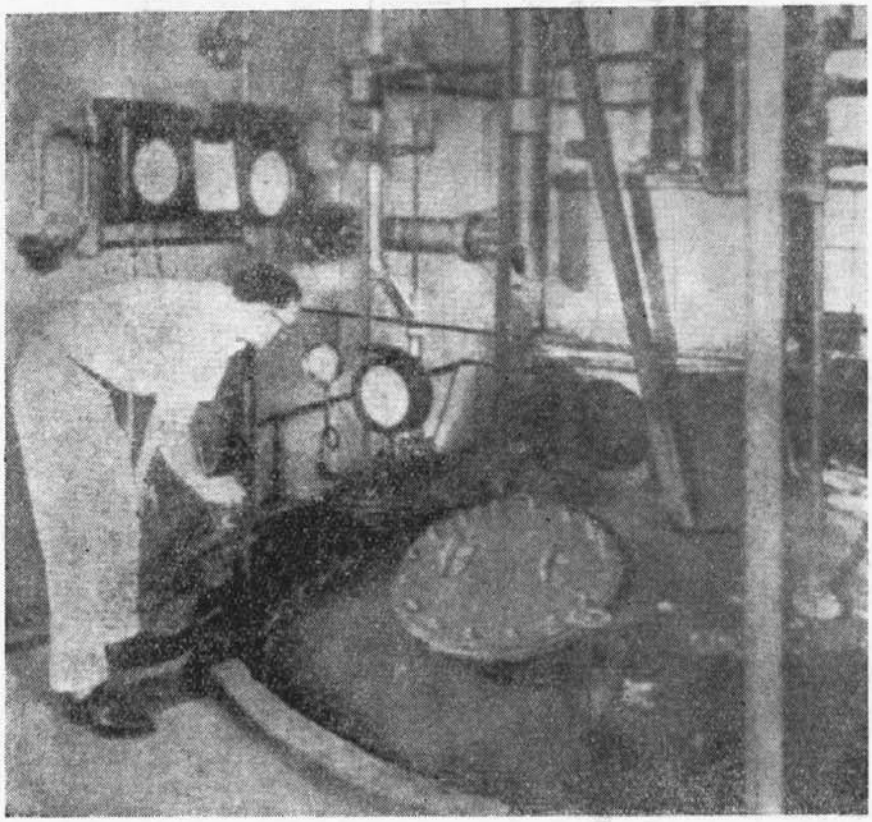


图521　大蒸馏釜外观[29]

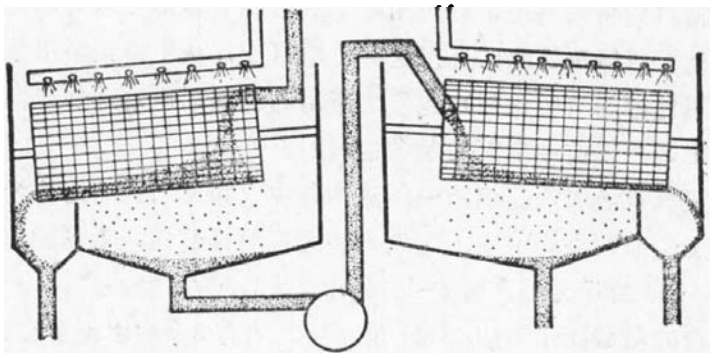


图252　旋转筛[30]

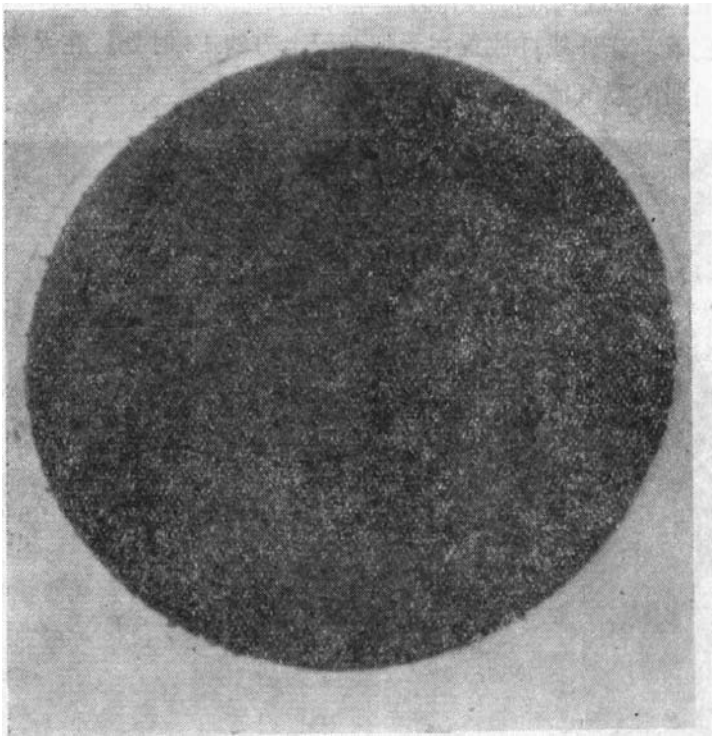


图253　放大300倍的球形药粒横截面。外边的淡色环表示钝感剂的部位[29]

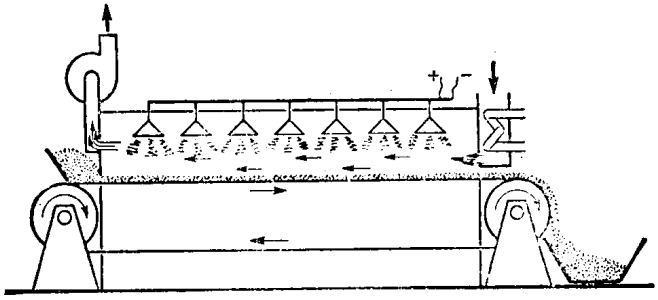


图254　红外线烘干器

行返工。如果合格，则将浆料用泵打至用喷水旋转的旋转筛中进行球的筛选。图 252 所示的是旋转筛的概貌。将筛选好的球直接送到贮槽（5），从中将浆料用泵打出，送入蒸馏釜（6），在此将球用钝感剂（胶化剂）包覆，所用的钝感剂通常是邻苯二甲酸二丁酯或二苯酯，加或不加中定剂。以前中定剂是单独包覆的。

将钝感剂做成乳状液加入蒸馏釜中。蒸馏釜中水和无烟药的比例为每 1 公斤无烟药用 3 升水。在蒸馏釜的加热夹套中通入蒸汽，并缓慢搅拌装料，直到钝感剂渗入球中所需的深度。包覆一批 5000 公斤无烟药需 4～5 小时。此后，在抽滤器（7）上将包覆的药粒同水分离。包覆药粒的横截面示于图 253。过滤后，约有 8％的水保留在无烟药中，湿药在装有红外灯（8）的隧道式烘干器中的运载器上烘干。运载器是橡胶和帆布（48 吋宽，80 呎长）的传送带（图 254 和 255），隧道壁则是绝缘的和装绞链的轻金属面板，它能起活动保险盖的作用。140 盏红外灯（各为 250 瓦）排列成 28 排，每排 5 盏，在湿药端比干药端各灯的间隔较近。红外线灯放置在无烟药层上方约 18 吋处。在无烟药运动的相反方向上，流动有相当弱的空气流。

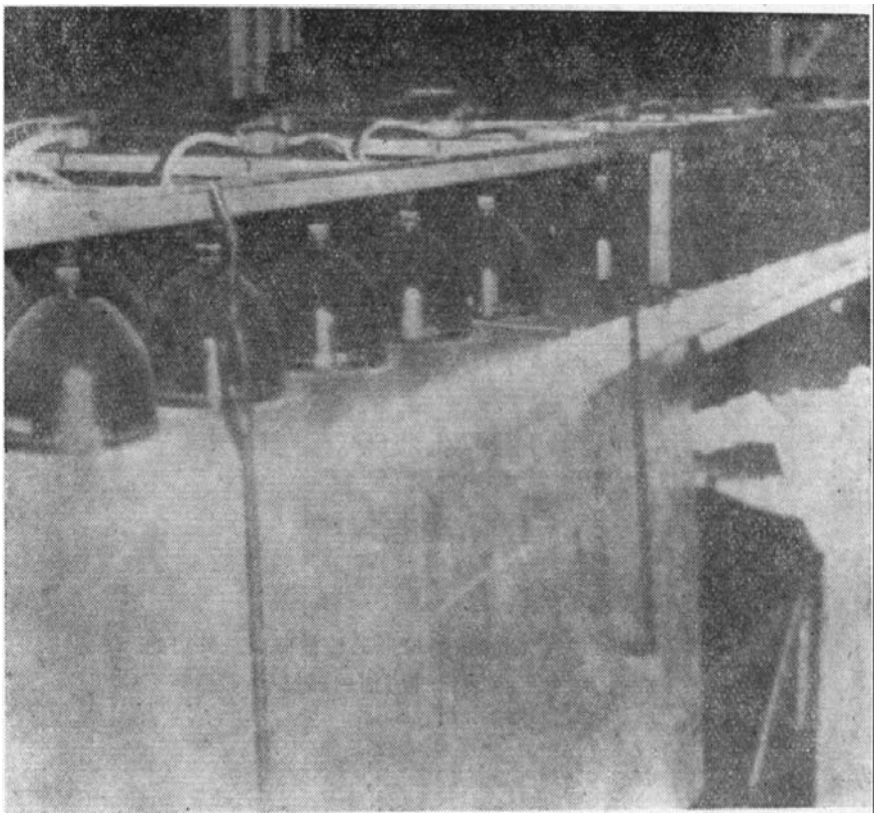


图255　红外线烘干器概貌[28]

湿药自带有搅拌器的料斗直接送到皮带上，在 72℃下，以每小时每个烘干器 140 磅（53 公斤）的速率进行烘干。供给的空气用蒸汽蛇管加热到约 50℃，隧道的温度由于灯所供给的热量而升高。

无烟药温度由运动层表面的热电偶控制，它根据无烟药的温度可自动控制着三排红外线灯。此外，每个烘干器上的另外 6 个热电偶使记录器工作，但不用来控制温度。

烘干器的能量消耗平均每磅干无烟药为 0.196 瓩小时，烘干时间约为 60 分钟。烘干

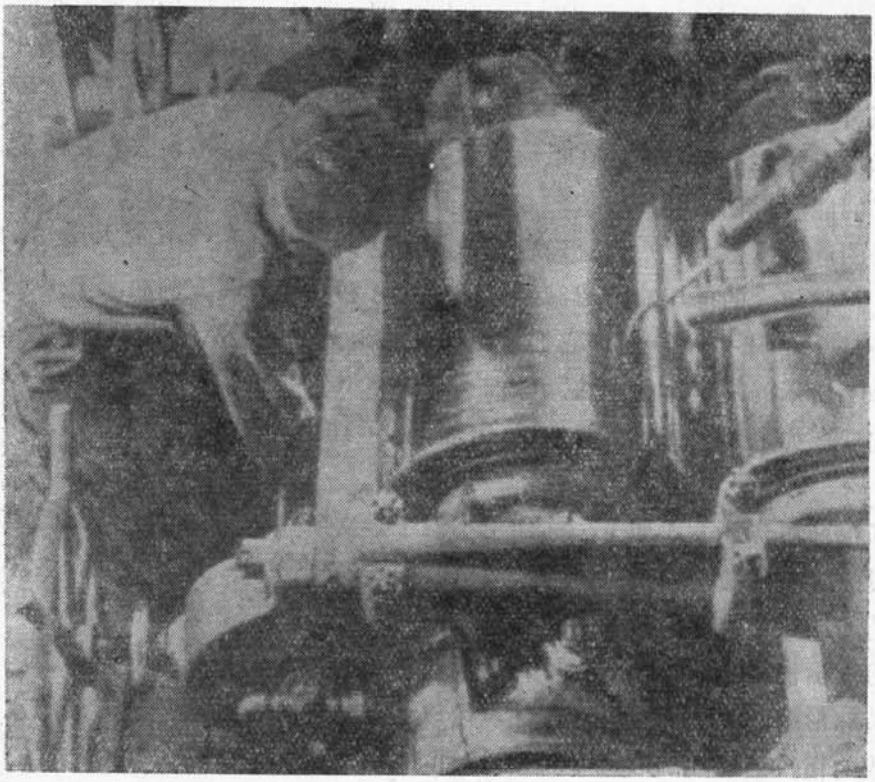


图256　滚压操作概貌[29]

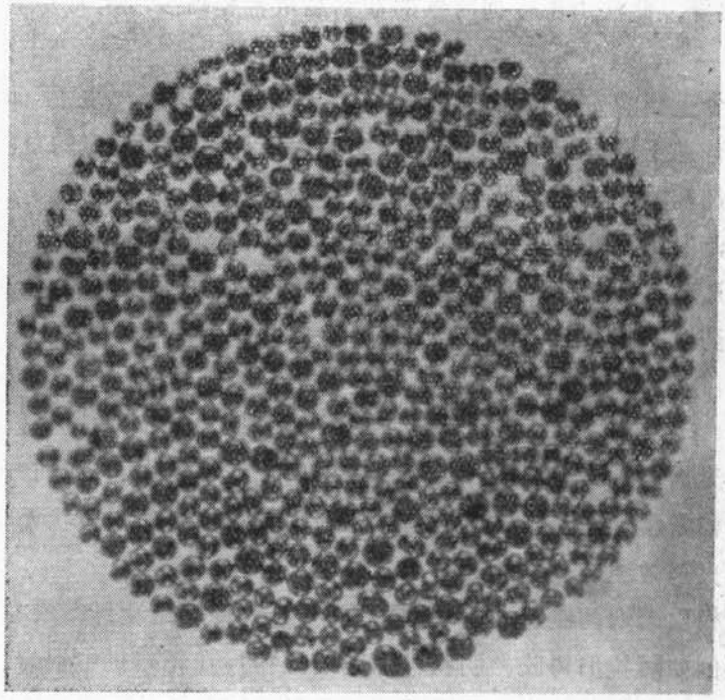


图257　将0.020～0.025吋直径的球形药滚压成的
厚度为0.018吋的无烟药[29]

操作是安全的。仅有的在1942和1946年间发生的一次着火事故是故意引起的，旨在了解其后果如何。这次着火事故很快被控制，生产在不到两小时内便行恢复，灯、传送带或外罩都没有损坏[28]。

由于球形对弹道不利，因此在最后烘干（二次烘干）前，可将它们在两个压辊间压扁，以使它们能获得较有利的形状。

呈浆料的球由设备（6）通过送料槽，然后通到压辊（9）中间。图256所示的是压辊的概貌。可将较大的球压扁，以减小它们的尺寸和燃烧时间。例如，美国0.45枪药要求球的直径是0.006～0.010吋。它们可由球药压延至燃烧层厚度为0.004吋（最小值）而制得。图257所示的是压过的药粒。

球压扁后，如上所述，将浆料送入离心机（10）（图249）中去水，再送至烘干器（8）。

然后球形药用普通方式加工，亦即用类似于上文所述方法（472～473页）称量（11），用石墨包覆光泽（12），在塔（13）中混同，以及贮存（14）。

球形药的假比重的变化范围为0.400～0.975。

有人曾提出使用由于化学安定性低劣而收回的陈旧的硝化纤维素无烟药，来代替硝化纤维素制造球形药。无烟药在含碳酸钙（用以中和酸性分解产物）悬浮液的水下粉碎机中研磨。生成的粗粒药则在离心机中除去过量的水后，再加入含二苯胺的醋酸乙酯中，于是便得到安定处理，其中所含微量的酸即被除去。药粒的进一步加工依上述方法进行。

用这种方法制造的无烟药的优点是，它比普通方法快速而且安全，这是因为捏和、压伸和切药等操作都被取消，且所有操作都是在水下进行的。

资料〔29〕报导，此法由于任何时候的在制品量都相当少，因而安全性得到进一步提高。

此法的第三个重要的安全特点是用红外线连续烘干。由于“烘干”时不需要除去溶剂，因此不象在普通干燥过程中那样，会在空气中形成有机物蒸汽的危险混合物。一次约能烘干100磅无烟药，此量在该烘干装置的安全极限内。

据资料报导，某工厂在制造球形药12年内共生产了六千万磅以上的产品而没有发生过不幸事故。制造球形药需要的劳动量不大，每1000磅成品使用50个工时，而用普通方法制造压伸无烟药时，每1000磅成品需要125～200工时。

§8-5 硝化纤维素散状无烟药（舒尔采无烟药）

所谓舒尔采无烟药是指主要含纤维状非胶质硝化纤维素的无烟药（见404页）。

在英国，它们常常是指E.C.无烟药。在美国，它们通常指散状无烟药，这可能是由于它们一同和黑火药散装装药之故。

硝化纤维素松质无烟药制造的原理和黑火药相同，即将硝化纤维素与水、硝酸钾或硝酸钡及粘结物质（例如阿拉伯树胶、明胶、琼脂或淀粉）在轮碾机中混合、造粒、筛选和烘干而成。烘干时，如黑火药一样，药粒硬化。这种无烟药还可含有凡士林，它可促进药粒的粘结；也可含有樟脑，它通过胶化硝化纤维素起粘结剂的作用。这种无烟药燃烧极快，因此被用做猎枪药或军用训弹药。某些散状无烟药的成分列于表182中。

表182 某些舒尔采猎枪无烟药的成分

成分	E. C.	安贝里特(Amberite)	舒尔采(Schultze)	基诺克(Kynoch)	查西M(Chasse M)
CP_1(强棉)	40	13	63	—	56
CP_2(弱棉)	40	59	—	53	15
KNO_3	4.5	1.5	2	1.5	5
$Ba(NO_3)_2$	7.5	19	26	22.5	20
凡士林	—	6	5	—	—
淀粉	—	—	4	—	—
木粉填料	4	1.5	—	3	—
琼脂	—	—	—	—	1
二硝基甲苯	—	—	—	20	—
樟脑	4	—	—	—	3
爆热(千卡/公斤)	762	745	786	807	—

根据法国所采用的方法，散状无烟药的制造过程包括下列各步：

①在轮碾机中混合各组分，并加入10%的水，混合约1小时。有时，除了水外，还加入一定量的醇-醚混合物（例如为硝化纤维素重量的50～60%）。随后，应在气密的捏和机中混合，以避免醚和醇的损失。混合和硝化纤维素部分溶解后，重新将药团装入轮碾机中，捏和后再进一步加工。

②将药搓擦，令它通过一个1.5～2毫米的筛以使其成粒。

③造粒，系将药粒放在旋转木制转鼓中进行，在转鼓中使药粒变圆，从而形成不同尺寸的药粒。

④烘干，将在木制转鼓中所获得药粒在45℃下烘干。水蒸发后使药粒变硬。

⑤筛选，将烘干的药粒通过0.5～1.5毫米的筛孔进行筛选。

⑥光泽，将筛选好的药粒放在黄铜制的小转鼓中，再将樟脑的酒精溶液或含醇的丙酮溶液或醇-醚混合溶液注入转鼓的装料中。注入的溶剂在药上生成一层包覆层，它使药粒变得更硬，并使无烟药更为增燃，也即使外层的燃烧比药粒内部较慢。光泽时，药粒的假比重稍有增加，例如，查西M的假比重从0.380增加到0.400～0.430。

⑦烘干和最后的筛选和④、⑤相同。

能在由一个转鼓(用作造粒机，烘干器和筛选机)组成的装置中同时进行③，④和⑤步操作的设计是很多的。这种装置是一长的倾斜的旋转鼓，里面有筛分装置，同时有热的干燥空气通过转鼓。当转鼓旋转时，药粒被光泽，并在空气流中被干燥及在筛中被筛选。

根据美国陆军第50-13-8B号规格，E.C.无烟药应通过下述两个试验[31]。

当无烟药用于空包弹时，用规定重量的装药在0.30吋口径步枪中射出的子弹填弹塞不得打穿在步枪枪口前面规定距离处放置的靶。只允许有1%的变化。

这种无烟药也可作为高级炸药来装填手榴弹。它爆轰时，应生成40±10块大于2毫米筛眼的碎片。

§8-6 双基药

和硝化纤维素无烟药一样，下述硝化甘油无烟药的制造方法应看作是典型方法的例

子，这种方法可能一个国家跟一个国家不同。与以前相同，作者一直尽可能地注意不同国家所采用的方法间的差异。

含硝化甘油的无烟药分成两类：用挥发性溶剂制造的和不用挥发性溶剂制造的。在这两种无烟药中，硝化纤维素都是呈完全胶质状态的。

含挥发性溶剂的无烟药已经陈旧了，目前只在几个国家（英国）中生产，而不含挥发性溶剂的无烟药的使用却在增长。硝化甘油无烟药的命名如下：法国-SD；德国-RPC；英国-柯达SC（无溶剂柯达药）；波兰-BR；苏联-字母H（"N"的俄文）后跟着表示管状尺寸的数字。美国把硝化甘油无烟药叫作"双基药"，也就是说由硝化甘油和硝化纤维素两个爆炸成分组成。

双基药，即不含挥发性溶剂的硝化甘油无烟药还包括含硝基胍的现代无焰无烟药。

8-6-1 含挥发性溶剂的硝化甘油无烟药

1. 柯达药 MKI 和柯达药 MD

英国柯达药是这类无烟药的典型，它有两类：陈旧的I型和近代的改良的MD型，它们的组成不同（见表183）。

表183 柯达药的组成(%)

成分	I型（简写为MkI）	MD型
硝化纤维素（12.9～13.1%N）	37	65
硝化甘油	58	30
凡士林	5	5

柯达MD是一种改良的无烟药，它比MkI所含的硝化甘油量少，因此烧蚀性不大。柯达药系由于制成绳状（Cord）而得名，它的尺寸（直径）以药模直径（以百分之一吋为单位）表示，例如柯达50就是指由$\frac{1}{2}$吋（50/100吋）直径的药模压伸出来的绳状无烟药。

柯达MD的制造方法与硝化纤维素无烟药所采用的非常类似。

（1）硝化纤维素的烘干　由于这种无烟药的溶剂不含醇，因此不能用醇驱水。为了改进烘干室的操作安全，特别是为了防止粉尘的产生，系将湿硝化纤维素压成圆柱形的块。采用自然通风的烘干室，在43℃下烘干需要数天。由于干硝化纤维素对摩擦的敏感性及其可燃性，因此烘干操作是有危险的，故应采取预防措施，尤其是从烘干室中取出硝化纤维素时更是如此。卸料应只能在冷却后进行，同时要特别注意避免摩擦。应经常清扫地板，以除去硝化纤维素粉尘。清扫散热片、架子等也是十分重要的。

（2）硝化纤维素与硝化甘油的预混及混合　操作时，使用盆形的专用的铅板桌，桌的一端稍高，并穿有1～1.5毫米直径的孔，以构成筛子。将硝化纤维素块置于盆中，再将称量好的硝化甘油加入。工人（带有橡皮手套）首先将组分混合，然后小心地将混合物搓过铅筛，使其由筛上落入下面的布袋中。

这样制得的柯达糊再加到沃纳-弗赖特勒捏和机中，并在捏和机中与凡士林和丙酮混合。丙酮的用量是硝化纤维素量的50～60%。捏和持续2.5～3.5小时。

捏合后，在压伸机中用形状合适的药模将药团压成绳状。

压伸硝化甘油无烟药的操作是十分危险的。从压伸机中挤压出来的柯达药常常着火，但由于压伸机颇小，药缸的容量也不大，因而使得这种着火不太危险。压伸机的安排应使操作工人在发生着火时能从工房迅速退出。

（3）烘干　烘干操作是从柯达药中驱除溶剂，使其挥发物含量降至0.4～0.6%。烘干温度为在38～43℃，时间需数日。烘干时间取决于药条的厚度。柯达药MD较柯达药Mk I容易除去溶剂，因此，前者的烘干较快。

柯达药采用的烘干工房由几间房子组成，其中装有用散热片由下部加热的架子，可以使用自然气流或强制气流循环。含丙酮的空气由烘干工房引出，进入用水喷淋的回收塔，在塔中回收稀丙酮水溶液，然后将其进行精馏。如果塔中是用同丙酮反应的亚硫酸氢钠溶液喷淋，则丙酮回收较好[32]。此时需浓缩所得的溶液，再经酸化后，蒸馏出丙酮。排气管道（特别是强制空气循环）应装有收集空气带出的硝化甘油的装置（图258），以防止硝化甘油进入某些机器（例如排风机）。

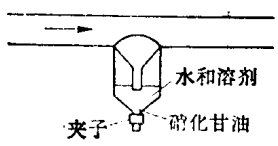


图258　管道中收集硝化甘油的装置。

（4）混同和包装　将不同批的柯达药用常用的方法混同，以得到均匀的产品。因产品不吸湿，可将其装入木制的半密封的箱中。

2. 柯达药RDB

在第一次世界大战期间，英国在制造柯达药上大量缺乏丙酮，因此采用了2:3的醇醚溶剂。但通常制造柯达药使用的硝化纤维素不溶于这种混合溶剂中，故采用能溶于醇醚溶剂的12.2%的低氮量硝化纤维素代替12.9～13.2%的硝化纤维素。柯达药RDB的组成为：

硝化纤维素（12.2%N）	52%
硝化甘油	42%
凡士林	6 %

使用约90%的溶剂，其中含醚58%、乙醇42%。

柯达药RDB的制造基本上与普通的柯达药相似，不同之处是不烘干湿硝化纤维素，而代之以用乙醇驱水，并在捏和机中加入需要量的乙醚和需补加的乙醇。由于柯达药RDB的弹道性能不如普通的柯达药，所以，战后即中断制造。

柯达药，除英国外从来没有广泛使用过。第一次世界大战前，美国海军曾在某一段时间采用过柯达药。第一次世界大战前和大战期间，奥匈帝国制造了组分类似于柯达药的管状硝化甘油无烟药，它含30～40%的硝化甘油和60～70%的硝化纤维素（13.2～13.4% N），用丙酮作溶剂。一直到1912年，德国制造了一种类似柯达药的无烟药（含25～30%的硝化甘油）。

8-6-2　无溶剂硝化甘油无烟药

在完全胶化的硝化甘油和硝化二乙二醇无烟药中，硝酸酯均是不挥发的爆炸性的有效溶剂。同样，二缩三乙二醇二硝酸酯也用作某些无挥发性溶剂无烟药的组分。

芳香族硝基化合物也可以用作有效溶剂，第一次世界大战期间，曾采用它们来补充硝化甘油的供应不足，最近还采用这些化合物来降低爆热和炮口焰。第二次世界大战期间，芳香族硝基化合物部分仍用于这一目的，部分用来弥补诸如二乙二苯基脲（中定剂）、二苯脲和脲烷这些不挥发的非爆炸性惰性溶剂的供应不足。当将它们加入硝化甘油和硝化二乙二醇无烟药中时，可借增加硝化纤维素的含量来降低这些硝酸酯的含量，这可使得到低

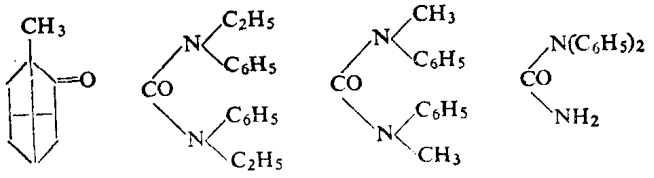
热值和较低烧蚀性的无烟药。非挥发性溶剂也可用于半胶质硝化纤维素枪药的表面钝感处理（见第 471 页），它们能生成一层完全胶化的外层，此外层燃烧非常缓慢，因而改善了无烟药的增燃性。

还采用樟脑进行钝感。作为硝化纤维素的溶剂，它优于中定剂，使用较少量的樟脑且在低温下就可进行钝感处理。

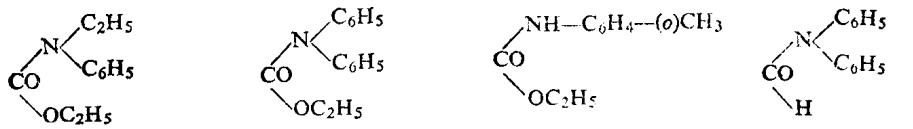
中定剂〔英国称为卡巴买特（carbamite）〕是对称-二乙基二苯基脲，它在 1906 年制成，并第一次使用于制造无烟药。不久又制成了该物质的同系物——对称-二甲基二苯基脲，并被使用。二乙基衍生物称为中定剂Ⅰ，而二甲基衍生物称为中定剂Ⅱ。人们还研制和使用了其它的脲素衍生物，例如二苯基脲——不对称二苯基脲。

第二次世界大战期间，N-芳基脲烷，例如乙基苯基脲烷、二苯基脲烷和邻甲苯基脲烷被广泛地用于制造硝化甘油无烟药。还有 N-芳基取代的脂肪族酰胺，例如甲酰替二苯胺，用得较少，日本曾使用这种化合物作为钝感剂和安定剂[33]。

以下给出了最重要的非挥发性溶剂的结构式。除樟脑含有酰胺基—CO—N$\begin{matrix}/\\\backslash\end{matrix}$外，所有这些化合物均以含有羰基为特征。



樟脑　　中定剂Ⅰ（二乙基二苯基脲）　　中定剂Ⅱ　　二苯基脲



乙基苯基脲烷　　二苯基脲烷　　邻甲苯基脲烷　　N-甲酰替二苯胺

不挥发的邻苯二甲酸酯（例如邻苯二甲酸二丁酯）也用于制造某些硝化纤维素无烟药和硝化甘油无烟药。

表 184

溶　　剂	CP_1	CP_2
二甲基苯基脲-邻甲苯基脲	260	65
二甲基二苯基脲	—	80
癸二酸二乙酯	320	65
邻苯二甲酸二乙酯	360	95

各不挥发性溶剂对硝化纤维素的溶解能力各有不同（被溶入的硝化纤维素的类型也是一个应加以考虑的因素）。资料〔34〕报导了表 184 所列数据，这些数据表示得到均匀凝胶状薄膜所需的溶剂量。

有人[25]发现，不挥发性溶剂胶化硝化纤维素的能力不同，这与其所溶入的液体有关。表 185 所列数据为各不挥发性溶剂胶化仲棉的能力（100 份仲棉完全胶化所需不挥发性溶剂的份数）。

对称取代的，特别是四元取代的脲素衍生物，具有特别优良的胶化性能。

无溶剂硝化甘油（包括硝化二乙二醇）无烟药（即无挥发性溶剂无烟药）的制造，对于将硝化纤维素转变成胶质状态的方法，不同于含挥发性溶剂无烟药。前者的这个非常重

表185　各种不挥发性溶剂完全胶化仲棉的能力[25]

溶剂	在醇中	在苯中	溶剂	在醇中	在苯中
甲基脲	100	100	不对称-二甲基二苯基脲	60	—
乙基脲	100	100	氨基甲酸乙酯	140	80
对称-二甲基脲	60	70	甲氨基甲酸乙酯	90	60
对称-二乙基脲	50	50	乙氨基甲酸乙酯	90	60
不对称-二甲基脲	100	100	苯氨基甲酸乙酯	20	90
四甲基脲	80	—	苯氨基甲酸苯酯	200	200
对称-二苯基脲	100	100	二苯氨基甲酸苯酯	80	70
不对称-二苯基脲	100	100	邻苯二甲酸二甲酯	95	70
三苯基脲	—	35	邻苯二甲酸二乙酯	95	50
四苯基脲	160	30	邻苯二甲酸二异戊酯	95	50
中定剂Ⅱ	70	25	二硝基二甲苯油	120	130
中定剂Ⅰ	70	30	三硝基甲苯	—	300

要的阶段在捏和机中不能完成，而需在加热至高温（80～90℃）的辊筒之间进行，为了获得需要的塑性，压延时需要升高温度。

硝化甘油无烟药系制成容易成型的片状药（巴里斯太型无烟药），但也制成管状药。

有人[35]研究证明，不采用溶剂制造的硝化甘油无烟药不十分均匀，硝化甘油以小滴的形式存在。这意味着硝化甘油无烟药在火箭中通常存在的较低的压力下（例如27个大气压）燃烧得相当不规则，这种不规则性显示为缓燃和速燃交替进行，这是由于硝化甘油滴爆炸所引起的。

该研究者系采用含29%硝化甘油和10%二硝基甲苯的无烟药（如485、489和491页所述）进行试验。

1.巴利斯太型无烟药

巴利斯太型无烟药最初系由等重量的硝化甘油和可溶的硝化纤维素CP_2组成，并加有苯胺或二苯胺作为安定剂。然而，人们发现苯胺和二苯胺的存在有害于无烟药的安定度，因此，以后即停止采用。此后，发现中定剂作为低碱性溶剂具有可贵性质，使用它有两种作用：溶解硝化纤维素的作用和起安定剂的作用。

这导致了50/50巴利斯太型无烟药的研制，这种无烟药现在还在使用，它的组成为：

弱棉	49～49.5%
硝化甘油	49～49.5%
中定剂	1～2%

巴利斯太型无烟药（40/60）的硝化甘油含量低，它含有60%的弱棉和40%的硝化甘油，这种无烟药中加有1～2%的中定剂。

巴利斯太型无烟药的制造分以下几个阶段：

（1）吸收（硝化甘油和硝化纤维素的混合）　这两种组分和二乙基二苯基脲在热水中用压缩空气搅拌简单地混合。水加热到60℃，将硝化纤维素悬浮于水中，然后再将硝化甘油加入棉浆中。所需量的中定剂可以溶解于硝化甘油中。混合时，硝化纤维素吸收硝化甘油。15～30分钟以后，当硝化纤维素和硝化甘油混合均匀时，将桶中内容物倒入布滤器，由大桶倒出内容物的办法通常是倾倒容器（转炉原理）或将连有一个杠杆的挡水板放

低到桶底的出口。

可用离心机将硝化纤维素-硝化甘油“吸收药团”中的水分驱除。所用的装置是老式的，而且是过时的，但由于它对制造巴利斯太型无烟药十分合适，因此现在仍在使用。能使硝化甘油被更均匀的吸收，得到均匀吸收药团的较现代化的装置，是基于使用硝化甘油的水乳状液（见图 268）。

（2）粗压　此工序的目的是为了驱水。令湿吸收药团在温度 50～60℃的辊筒之间通过，大部分水份即被驱除，并同时促进硝化纤维素在硝化甘油中的溶解，这样能使药团形成各处都透明的药片。这个操作往往使用卧式压延机(图 259)。在压延机下有一个锡盘，收集压延时由药团中压出的水，和在压延过程中落下的吸收药团。当药团中没有更多的水压出时，驱水完毕，此时水分的含量降至约 5 %。

经常是使用“差速压延机”，它的两个卧式圆筒形辊筒以不同圆周速度旋转（速比为 1.5～2 比 1），这种不等速的旋转能产生有助于混合的切变作用。下一步的制造工序可以变化，一般是将药片进行精压。

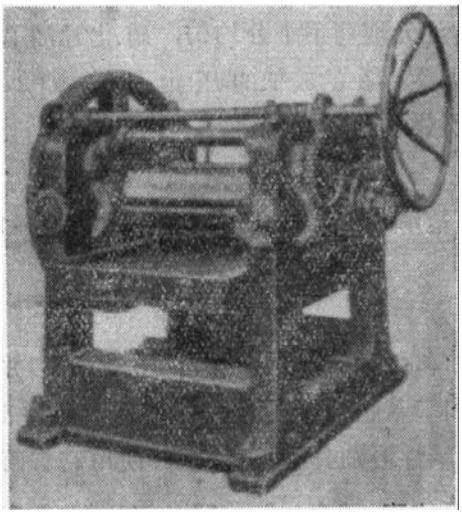


图259　卧式驱水压延机[7]

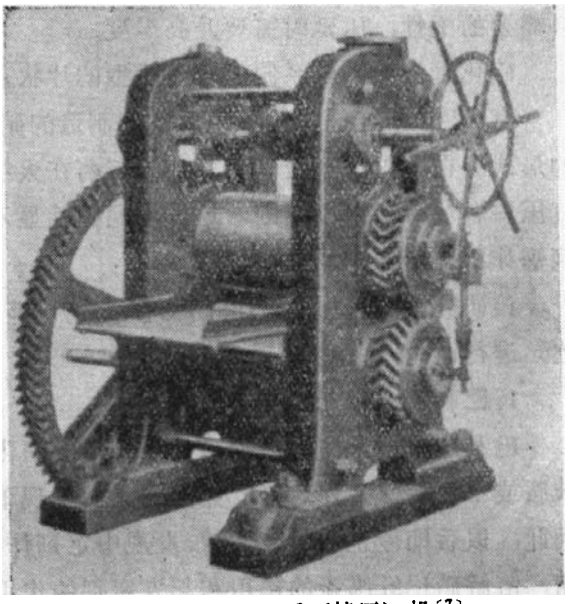


图260　立式压延（精压）机[7]

（3）精压（最后压延）这一操作的目的是得到均匀半透明的、完全胶化的药片，其方法是在高温度（70～95℃）下，将不同方向折叠的药片反复通过压辊。精压通常使用立式压延机（图 260），其辊筒具有高度磨光的表面，辊筒的间距可以高精度调整（达 0.05 毫米）。

当药片用眼观察十分均匀和半透明，且不带条纹或斑点时，则认为压延完成。有些工厂在精压时加入称好的一定量的中定剂，压延时它分散在药片的各处。

两个辊筒应以相同的转速旋转，这样可以减少摩擦，增加加工的安全性。尽管如此，精压的操作还是被认为是相当危险的（见 490 页）。

（4）切药　此工序是将热药片（约50℃）在切药机上切成方片，其方法是将药片切成带状，然后再横切成方片。药片必须是热的，以保持它们的塑性而便于切药。冷药片硬而脆，会很快使刀片变钝，使切下的药片形状不规则，并产生许多碎屑。

巴利斯太型无烟药通常切成“方片”，方片的边长为药片厚度的10倍（例如1×10×10毫米或3×30×30毫米的片状）。然而，药形的尺寸比例是可以改变的，例如猎枪用巴里斯太型无烟药要求高燃速，药型尺寸为0.1×1.5×1.5毫米。

（5）筛选　切药后，药片在振动筛上筛选，以便由药屑和粗粒或形状不规则的药片中分离出尺寸合格的药片。废药返回到精压之前的干药料中。

（6）石墨光泽　巴里斯太型无烟药药片在转鼓中用石墨光泽。为此，往无烟药中加入0.1%的石墨，使转鼓旋转15～30分钟，然后再筛选无烟药，这主要是为了除去粘着在药片表面的所有石墨和药片锐边磨掉时形成的碎屑。筛选后准备使用，试验它的弹道性能，并将物料放在漏斗或在转鼓中进行混同。

当使用全溶硝化纤维素，其溶液的粘度不过大时，上述制造巴里斯太型无烟药的方法，才能得到良好的结果。高粘度会妨碍胶化，而低粘度生成的固溶体太脆，这导致药片变脆，切药时产生大量废品，并降低药片的强度，这种药片在运输时可能被损坏。所以，非常重要的是，制造巴里斯太型无烟药的工厂，应经常使用性质(特别是溶解度和粘度)相同的硝化纤维素。

某些工厂（例如在奥地利）在第一次世界大战前和战争期间，用上述方法制造巴里斯太型无烟药遇到了许多困难，故他们改进了制造方法：药团压延驱水之后，将其放入捏和机并加入少量丙酮（2～8%），这大有益于下步的加工，使精压可在较低温度（70℃）下进行。

这样制得的无烟药含有一定量的丙酮，在精压时也不能挥发除去。因此，在切药、筛选、光泽和最后筛选以后，这种药一定要在40～43℃下烘干，时间需两天。

巴里斯太型无烟药实际上是不吸湿的，因此系将其装入密闭的木箱中运输和贮存，箱内用布或蜡纸做衬里，盖用黄铜螺丝固定。

2. 减料巴里斯太型无烟药（Attenuated ballistites）

有些国家，特别是在第一次世界大战期间，当硝化甘油供应缺乏时，用芳香族硝基化合物，例如液体二硝基甲苯（二硝基甲苯和三硝基甲苯异构物的液体混合物）来代替部分硝化甘油。用硝基化合物代替一部分硝化甘油，在无烟药爆炸分解时，可降低其爆热和火焰温度，因此也减少了无烟药烧蚀效应。

这种片状的巴里斯太型无烟药WP(Würfelpulver)的组成为：

弱棉	61%
硝化甘油	20%
三硝基甲苯	15.25%
二硝基甲苯	3.50%
中定剂	0.25%

另一类型的减料巴里斯太型无烟药（WP），含有较少的硝化甘油，而增加硝化纤维素的含量，这种无烟药也是德国制造的，它的组成为：

硝化纤维素（12.6～12.7%N和50～70%的溶解度）	60%
硝化甘油	40%

其中加有0.5～1.0%中定剂。

在第一次世界大战期间及以后，法国使用了以二硝基甲苯部分代替硝化甘油的减料巴里斯太型无烟药（巴里斯太药 ATT）。为防止能量过分降低，一部分弱棉用高氮量硝化纤维素（CP_1）代替：

硝化纤维素（CP_1）	30%
弱棉（CP_2）	30%
硝化甘油	25%
二硝基甲苯	15%

在这种情况下，二硝基甲苯还起安定剂的作用。

3. 增燃的巴里斯太型无烟药

为了得到较增燃的巴里斯太型无烟药，人们曾试图制造多层的片状药，以普通的巴里斯太型无烟药作为内层，并夹在由减料巴里斯太型无烟药制成的两外层之间。在减料巴里斯太型无烟药中，用二硝基甲苯代替一部分硝化甘油。然而这种类型无烟药的弹道性能只能保持几个月，由于扩散作用，三层的组分逐渐变为一致。

4. 巴里斯太型无烟药制造时的安全

精压是制造无烟药的危险工序，因为此时无烟药可能着火，特别是压延成薄燃烧层（1毫米以下）时，更是如此。着火可由各种原因发生，例如有时外来物(如沙粒)可增加摩擦，有时在折叠的药片间存留气泡，而当药片进入辊筒之间时，它会被猛烈地压缩。

热药片燃烧非常快，为了尽可能迅速灭火，采用专用的自动装置，一旦着火时就能强力喷水。最简单的灭火装置是在辊筒上面悬挂一个水斗，并用无烟药的药绳平衡。当药片着火时，火焰上喷，立即烧掉药绳，而水斗则马上翻倒过来，并将水倾于火苗上。

然而，如果火药绳下的药片不立即爆发形成火焰时，则这种设备不可能以足够快的速度供水。

较现代的灭火装置是光电池，它接收到片状药发射的第一次闪光时，即产生电流，此电流通过放大器放大，并点着2克无烟药的装药，在事故发生1/4秒以后，即能打开9吋直径的放水阀。这种方法证明是可靠的，在工业实践中非常有效[36]。

所有工人必须穿厚呢的、皮革的或石棉的专用工作服，以防短暂而炽热的火焰，手上必须戴露指手套，以便于保持手指的触觉，否则，手可能进入两个辊筒之间。

工人在操作过程中，有吸入硝化甘油蒸汽的危险，但许多工人已经习惯，因此，这对身体无害。中定剂的蒸汽也存在于空气中，它对人的上呼吸道有刺激作用，因此，工作人员最好戴装有棉毛或吸附层的轻型口罩。

8-6-3 低含量硝化甘油的无溶剂无烟药

低含量硝化甘油无烟药简称为无溶剂无烟药，以区别于巴里斯太型无烟药。

无溶剂无烟药通常为管状药，它首先在1912年制成，名叫RPC/12〔含中定剂的管状药（Rohrenpulver mit Centralit）1912〕。这种无烟药开始制造时主要使用易溶的硝化纤维素（11%N），并加入强棉以使其总氮量达11.7%。此无烟药约含25%的硝化甘油，还加有大量中定剂（4～5%）作为不挥发性溶剂。

制造方法分以下几个阶段：

① 吸收药的制备；

② 压延驱水和胶化；

③ 热压伸（在90℃）成管状。

因这种无烟药不含挥发性溶剂，它不需长时间的烘干（参见柯达药的制造），烘干仅需持续几个小时，而烘干的目的仅是为了平衡管状无烟药中的水分含量。

这种无烟药除了制造迅速外，还有一个优点，就是能加入各种物质，例如消焰化合物。在第一次世界大战期间，使用草酸钾或酒石酸钾以降低或抑制其炮口焰。

这些盐类不能加入硝化纤维素无烟药中，因为用水进行温水处理时，盐能被水溶去。

还使用了碳酸氢钾和凡士林作为消焰剂和安定剂。

RPC/12 型无烟药的烧蚀性不很大，不超过普通的硝化纤维素无烟药。这种无烟药唯一的缺点是制造危险，压延和压伸往往导致着火，这曾引起过多次爆炸。这种无烟药的制造方法是保密的，直到第一次世界大战以后，其生产基本情况暴露后才解密。用于制造无烟药的硝化纤维素的类型是很重要的，它要求使用混合的硝化纤维素，因为这能制得较均的管状药，而且未胶化的强棉有助于点火，并增加锐度。此种无烟药如由一种含11.7％N的硝化纤维素制成，则燃烧性能不规则，锐度低，且点火困难，因而它的弹道性能也不均匀。在生产上精确控制，特别是对火药爆热的严格控制，可制得弹道性能均匀的RPC/12无烟药。因此，火药的爆热应保持在窄小范围内。

第一次世界大战以后，在其它国家也开始了无溶剂无烟药制造，法国制造了 SD 无烟药〔无溶剂（sans dissolvent)〕，英国制造了柯达无烟药 SC（无溶剂柯达药），苏联也制造了这类无烟药。

据资料〔37〕报导，英国无溶剂无烟药的组成为：

硝化纤维素	50％
硝化甘油	41％
二乙基二苯基脲	9 ％

在当时，曾加入少量石墨以改进无烟药的组成，石墨系作为润滑剂，它有助于压伸的进行。在许多情况下，用二苯基脲或苯基乙基脲或二苯基脲烷代替中定剂。日本曾采用甲酰替二苯胺。

苏联在无溶剂无烟药中采用有机硝基化合物（例如二硝基甲苯）部分代替硝化甘油。二硝基甲苯系用作不挥发性溶剂和安定剂，因为它也能降低爆热，所以这些无烟药无炮口焰或部分无炮口焰。

第二次世界大战期间，大量生产含硝化二乙二醇和硝基胍的无焰无烟药。硝基胍虽然不溶解硝化纤维素，而仅能机械混合于胶质药团中，但它具有大幅度降低爆热的优点。

无溶剂无烟药制造中的下述两步操作是特别重要的：组分的仔细吸收(混合)和管状药的均匀压伸。

（1）吸收（混合） 进行吸收时，首先是使硝化纤维素在水中形成棉浆，然后在搅拌下加入溶有中定剂的硝化甘油。然而，当用少量硝化甘油制造无溶剂无烟药时，尽管不断搅拌，但得到的吸收药团仍不十分均匀。如果是制造巴里斯太型无烟药的吸收药，即硝化甘油的含量相当大（40～50％）的无烟药，则药团是均匀的。无烟药制造的最后工序为压

延和切片。但是，如果药中的硝化甘油的含量相当低（20～30%），且药片用来压成管状药时，则采用上述的最初方法制得的火药不足够均匀，而且靠在捏和机中混合也得不到改进。最有效的方法是在吸收药团过滤或离心驱水以后，任其在潮湿状态下静置一段时间（通常为两周）。在这“成熟”期间，由于液体硝化甘油扩散，硝化纤维素溶胀并部分溶解于硝化甘油，而使药团组分部分均匀化。

显然，这种方法具有一些严重的缺点：

① 生产周期大大加长；

② 为贮存熟化吸收药团必须设置大水泥槽。

当使用硝化甘油或硝化二乙二醇的水乳浊液在水下被硝化纤维素吸收时，在制得均匀吸收药团方面所遇到的困难可以完全克服（见 487 页和 497 页）。硝化纤维素在水介质中能非常均匀地吸收硝化甘油，所以这样得到的吸收药团，驱水后可立即用于进一步加工。驱水最好采用离心机，这可使药团水含量减少至约30%，为了使水含量进一步减少至 8～10%，最好进行螺旋挤压。

（2）压延　用于制造无溶剂无烟药的药团，首先在驱水辊筒(50～60℃) 间压延，然后在胶化辊筒间压延，这同巴里斯太型无烟药的制造是一样的。这种操作必须十分小心地控制。无烟药药团应始终含有相同比例的水，对于给定的无烟药药团，使用的辊筒应始终加热到同一温度，且它们的转速也应是固定的（辊筒直径应与角速度成正比)。在操作时，辊筒间的间距、要压延的物料量和物料通过辊筒间的次数不得改变。药团的压延周期应长于巴里斯太型无烟药，因为这能改善用压伸机压伸制得的管状药的均匀性，并使其得到光滑的表面。然而，压延次数的增加会导致压伸的困难，主要是要增大压伸所需的压力，而这使药片更加胶化。

含硝化二乙二醇的无烟药较含硝化甘油的无烟药的压延要安全得多。

（3）压伸　这是一步最重要的操作，药管质量和它们的弹道性能的好坏在很大程度上取决于这一步操作是否正确。为了得到具有平整和光滑表面、尺寸均匀的管状药，压伸应在均匀而适当的压力下进行。

系采用以热水加热到 90℃的药缸的压伸机，在高压（200～700 公斤/厘米^2）下将热药料压伸成管状药。因为压伸操作十分危险，而且有时发生爆炸，所以药缸通常相当小，最多容纳 10～25 公斤药料。为了安全，压伸机与接受已压伸的管状药的输送机用墙隔开（图 261 和 262）。另外，压伸机本身可安装安全装置，以防止它爆炸。例如，压伸机中的药模借鳄鱼夹与药缸连接，如果药缸内的压力增加到 1200 公斤/厘米^2 以上，则将超过夹具的机械强度，因此使夹具破裂，药模脱落，药缸内的气体乃可以自由膨胀。

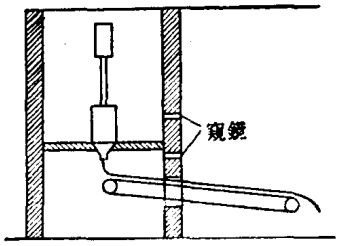


图261　无溶剂管状药的压伸机

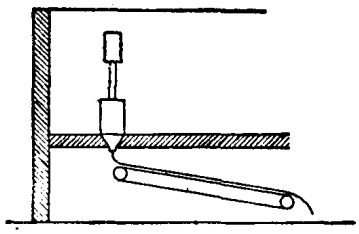


图262　无溶剂管状药的压伸机

对于无溶剂无烟药热压伸时发生爆炸的原因，至今还没有圆满的解释。其原因可能包括：由于强烈摩擦积聚的电荷放电、摩擦本身以及药料内的热空气受到压缩。有人[38]提出，压伸时冲头的功几乎全部转变成热能，它可导致局部过热，此时温度可高达无烟药药料的发火点。

实际上，药料在这样高的温度下压伸，爆炸组分，特别是对摩擦和冲击敏感的组分，例如硝化甘油和硝化纤维素，由于瞬间产生的骤热或机械冲击就可能爆炸。

为了识别危险时刻，应非常详细地了解压伸过程的机理。文献〔38〕研究了无溶剂无烟药的压伸，并得出了下述三图：

① 冲头速度图（图 263）；

② 水压随时间变化图（图 264）；

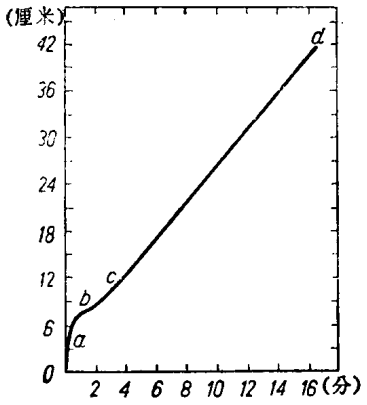


图263 压伸时的冲头速度

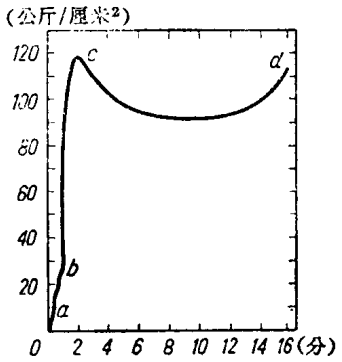


图264 水压随时间的变化

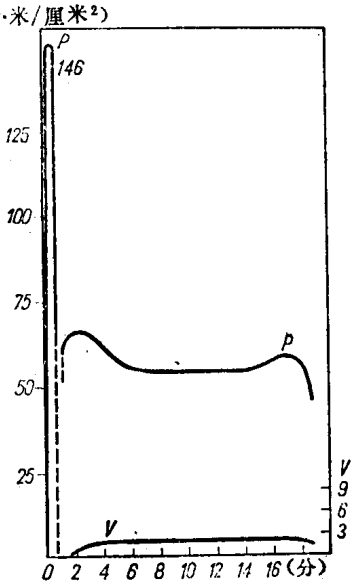


图265 冲头作功随时间的变化 P；冲头运动的加速 V。

③ 冲头运动的加速（图 265 中的曲线 V）和冲头作功（图 265 中的曲线 P）图。

由图 263 可以看出，冲头速度有两个不同的区段 ab 和 cd。第一段 ab 的速度显然快，这一段紧接短暂的过渡段 bc，然后为第三段 cd，在 cd 段内，速度变为平稳。图 264 表明，压力由 b 点开始突然升高，此升高阶段能保持两分钟。图 265 中的曲线 P 表明，在最初30秒期间，冲头所作的功激烈增加，同时剧烈放热，30 秒后作功几乎降至零，随后又立即增加。这种变化系与以下阶段相对应：当冲头缓慢下降时，因压力还太低，不足以使药料通过药模流出，故药料首先被连续挤压半分钟。接着压力增加，药料开始流出。

文献〔38〕曾以上述图线来说明某实验工厂在 1929 年 9 月和10月发生的一些爆炸事故。

在所有上述事故中，均在压伸的第一阶段（相当于图 263 和 264 中的 b 点）发生爆炸，此时压力（约 40 公斤/厘米²）远小于最大压力，但那时冲头速度相当高（图 263 中的 $a-b$ 段），且由功转变成的热能非常大（图 265 中的曲线 P）。

文献〔38〕认为，对给定的压伸机和给定的无烟药药料来说，必须由实验确定冲头最合适的速度。在整个压伸过程中，活塞的速度应调整到不致产生可导致爆炸的过量热。在压伸开始期间，因产生的热量特别多，所以危险性也特别大。

影响压伸工艺最重要的因素列举如下：

药团的均匀性是能否很好压伸的一个先决条件，而这种均匀性又主要决定于组分在水

下吸收的均匀性和药团在辊筒间的均匀胶化。任何一步操作不够严格或不遵守操作规程对于压伸工艺都非常有害，有时甚至使压伸不可能进行。

另外，压伸的结果也与是否尽可能地用胶化药料完全装满药缸及与药缸内是否保持均匀的温度（硝化甘油药料约 90℃，硝化二乙二醇药料约 70℃）两者有关。药缸用足够的药料完全装满。装填药料有两种方法，第一种方法是将药片切成直径等于药缸内径的圆片，然后一张张地堆积（夹心装填）；另一种方法是将药片卷成药缸直径的药卷（卷毡装填）。这两种方法在经济上是有差别的。第一种方法较不经济，因为由于药片切成圆片而弃去了大量边角料。虽然边角料能返回压延，但增加了加工费。当由大的药片切边时，药卷装填仅有少量边角料，因此这种方法被广泛使用。

为保持药缸内稳定而均匀的温度，药片或药卷表面在切药或装填前的其它操作中不允许降低温度。为此，许多工厂在切药片或卷药时，系于用热水加热的桌上进行。然后，将切好的药料立即装入压伸机的药缸内。如果药片或药卷偶然降温，用药模压伸的管状药将不平滑，往往碎裂，应予报废。

压力的均匀性取决于压伸机内装药的均匀性，施加压力的大小取决于许多因素，例如，药料的温度较高可增加其塑性，因而有助于压伸，这时可在较低压力下压伸。

另外，有许多因素可使所需的压药压力增加，这些因素是：药模孔径减小和药模定型体过长或如上述的辊筒间通过的次数增多等。

无烟药药料的成分，特别是硝化纤维素的含氮量对于压力也有很大的影响。含 12.0～12.3%氮量的硝化纤维素应采用最高的压力，较低或者较高氮量的硝化纤维素所需的压力则较低。压伸操作中，胶化剂含量增加（例如中定剂超过 9 %）也会使所需压力增加。当使用的药料具有较大的硝化纤维素含量时，所需压力也同样会增加。

然而，向无烟药药料中加入诸如石墨或氧化镁或同时加入两者作为减少内摩擦的润滑剂，可大幅度降低所需压力。石墨的存在还可减少压伸时管状药带电的危险。如果来自压延机的药片内保留一定的水分含量，也有助于压伸。

由压伸机压伸所得的管状药，其表面的均匀性(光滑性)显然受以下因素影响：增加压延次数和增长药模定型体长度以及使用含氮量低于12%的硝化纤维素都会增加管状药表面的光滑度。如果能很好地掌握生产方法，则加入较高氮量的硝化纤维素在这方面也没有影响。

以下原因可使管状药表面欠光滑：

① 管状药压伸速度增加；

② 药缸中药料温度升高。

如果无烟药中中定剂含量增加至 9 %以上，往往会降低管状药表面的光滑度，相反，硝化纤维素的含量增加至超过50%，则能改善光滑度。实验证明，由含50% 硝化纤维素(12% N）的胶化好的药料制得的管状药具有粗糙而不光滑的表面。而由含有相同氮量的硝化纤维素组成的药料，如其中的硝化纤维素由低氮量（约11% N）和高氮量（约13% N）的硝化纤维素的混合物组成，则可制得表面光滑的管状药。

由药模压伸所得的管状药，其外径稍大于模孔，而内径稍小于模针。这是由于停止加压以后，药料带有一定程度的弹性而膨胀所造成的。药模定型体愈短，膨胀愈甚；但药模定型体愈长，则需要的压力愈大。例如在约 230 公斤/厘米^2 的压力下，药模定型体长约 10

毫米● 时，管状药可膨胀12%。当使用相当长的药模如 25 毫米时，对于相同的药料，要得到压伸管状药的相同的速率，压力必须提高到约 400 公斤/厘米^2。在这样的条件下，膨胀仅为 5 %左右（上述数据系对一定类型的无烟药而言，对其它类型的无烟药，其数据可能不同）。

管状药的膨胀也与其它因素有关，如它随压伸速度的增加，药缸内药料温度的升高和其中中定剂含量的增加而增加，辊筒间压延次数的增加也能使其有较大的膨胀。药柱的膨胀也与硝化纤维素的含氮量有关，即与含氮量几乎成反比，例如，用约含11%N的硝化纤维素所制得的管状药的膨胀远大于用含 12.3%N 的硝化纤维素所制得的管状药。

各种不同的因素也影响管状药直径的均匀性，使用较长的药模和增加辊筒间的压延次数，能获得较大的尺寸均匀性。硝化纤维素的含量减少到 50%，如同增加中定剂的含量一样，会降低管状药尺寸的均匀性。

晚近，采用了无溶剂无烟药药料压伸的一项新技术，即用螺旋压伸机代替水压机进行压伸。

有关文献上已经报导了有关螺旋压伸机的几篇专利，但没有详细介绍螺旋压伸机的设计。不过，这种螺旋压伸机同广泛使用于挤压塑料棒、塑料管和其它形状的塑料的螺旋挤压机没有什么区别。塑料工业中使用的螺旋挤压机的详细叙述可参考文献〔40,41〕。螺旋压伸机的示意图见图 266。

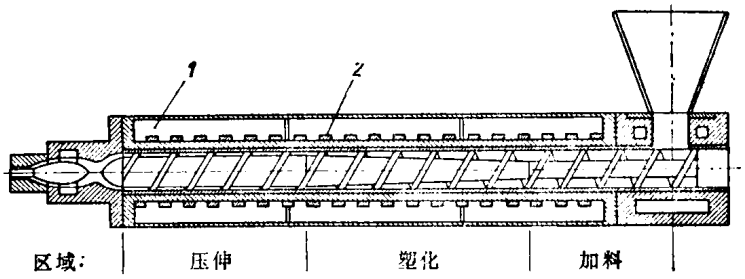


图266　螺旋压伸机图〔40〕

1—加热和冷却夹套；2—加热元件。

（4）切药　上述压伸出来的管状药系在切药机（图 267）上切断，切药时药条应是热的（约 50 ℃），切药机的药槽外部用温水加热，这样就能保持适当的温度和药条的塑性，以避免由于冷却而使药条在切药时破裂。

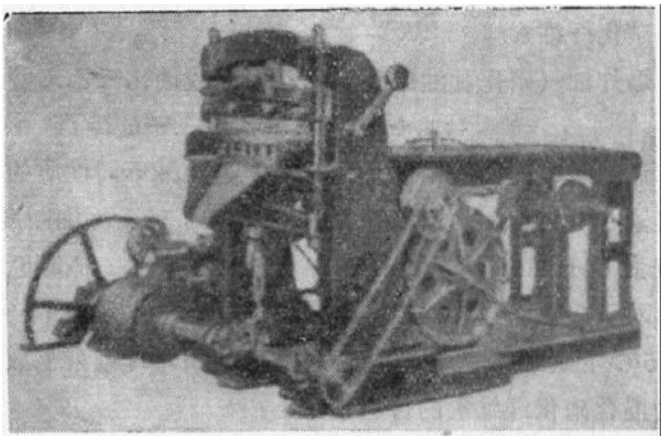


图267　管状药切药机〔7〕

8-6-4　德国工厂中无溶剂无烟药的制造〔42〕

1. 标记

德国硝化甘油无烟药的符号名称在起头都标有字母 Ngl.，继其后的字母表示药的形状，例如，R.P.为管状药，Bl.P.为方片药等，这已如前所述（见 435 页硝化纤维素无烟药部分）。在这些字母之后，标有爆热值（以 千卡/公斤 的百分之一计），接着用括弧内的数

● 原文此处为 1 毫米，疑为10毫米之误。——译者

值表示药形尺寸。例如，Ngl.Bl.P.-12,5-(4.4.1)表示方片状硝化甘油无烟药，其爆热值为1250千卡/公斤，药形尺寸为4毫米×4毫米×1毫米；Ngl.R.P.-8,2-(100.2/1)表示管状硝化甘油无烟药，其爆热值为820千卡/公斤，长100毫米，内外直径分别为1和2毫米。

硝化二乙二醇无烟药和硝化甘油无烟药一样，也具有上述标记，仅有一点不同，即为了保密起见，爆热值用字母标记。

字母A表示爆热值为930±25千卡/公斤。

E表示爆热值为740±10千卡/公斤。

K表示爆热值为$690\pm^{40}_{10}$千卡/公斤。

G表示爆热值为$690\pm^{20}_{10}$千卡/公斤。

例如Digl.R.P.-G.（继其后，括弧中的数值为药形尺寸大小）表示爆热值为$690\pm^{20}_{10}$千卡/公斤的硝化二乙二醇管状药。

硝化二乙二醇无烟药常含有消焰的盐类，其含量以表示爆热值字母后面的数值表示，例如，G.0.表示不含盐类，G1.5表示含1.5%的盐类。

含硝基胍的无焰无烟药称为"孤岛里火药"(Gudol Pulver)，并用缩写字Gu.作标记，它后面接着是表示药形的一般符号，再接下去为表示爆热的字母(硝基胍无烟药通常为A)，最后为表示消焰盐含量的数值，不含盐时用0表示。例如Gu.Bl.P.AO表示孤岛里方片药，爆热为930±25千卡/公斤，不含消焰盐；Gu.R.P.A.1,2表示孤岛里管状药，爆热为930±25千卡/公斤，含有1.2%的消焰盐。

2. 制造方法

下述方法为第二次世界大战期间德国某两工厂使用的方法，它首先是制备吸收药团，其组成为（按干量计）：

硝化纤维素	70%
爆炸油（硝化甘油或硝化二乙二醇或硝化三乙二醇或1,1,1-三羟甲基乙烷三硝酸酯）	30%

制造吸收药团所用的硝化纤维素为两种不同性质的硝化纤维素的混合物：高氮量硝化纤维素S（13.15～13.25%N，溶解度约10%，细断度●约85厘米^3⊖）和低氮量硝化纤维素EH(11.3～11.45%N，溶解度100%，细断度90厘米^3)。

对于来自密封容器中的硝化纤维素（含水量为10～35%），其水份含量的测定方法为在45℃下烘干12小时。将两种类型的硝化纤维素混成至所需的含氮量。在某工厂中，采用的混合硝化纤维素的含氮量如下：

Ⅰ	11.5%N	Ⅳ	12.6%N
Ⅱ	12.0%N	Ⅴ	12.75%N
Ⅲ	12.2%N	Ⅵ	13.0%N

混合物Ⅱ、Ⅳ和Ⅵ使用的量最多。

采用橡胶袋称量硝化纤维素，并用电瓶车运送至吸收器。

采用的爆炸油（通常为硝化二乙二醇）为水乳浊液。爆炸油由具铅衬里的木制容器中

● 细断度的数值系指10克硝化纤维素在250毫升水中沉降后所占的体积。

⊖ 此处原文为厘米，应为厘米^3。——译者注

流出，并通过加料器进入水喷射器，在其中形成水乳浊液，此水乳浊液再进入装有硝化纤维素水悬浮液的容器中（图 268）。

（1）吸收　将约 1.6 米^{3}的水和 280 公斤硝化纤维素（按干物料量计）加入 3 米^{3}容量的吸收器中，并进行猛烈的机械搅拌。搅拌 10 分钟后，两种硝化纤维素得以均匀混合，并在水中形成棉浆，此时再加入 120 公斤爆炸油的水乳浊液，且将全部物料再搅拌 10 分钟，然后令其进入离心机驱水，离心后的药团约含水35%。由离心机底部放出的内容物装入橡胶袋中，橡胶袋再装入大的布袋中，然后由电瓶车运往贮存吸收药团的库房。

由离心机流出的水收集在一个大槽内，由水带走的部分吸收药团沉积于槽的底部，澄清的水则返回吸收器中。槽底的沉积物积存较多时需经常取出。

（2）贮存　将吸收药团由袋中取出，以薄层铺入容量为 10000 公斤的大木箱中，为了得到均匀的样品，用于制造无烟药的药团取垂直层。

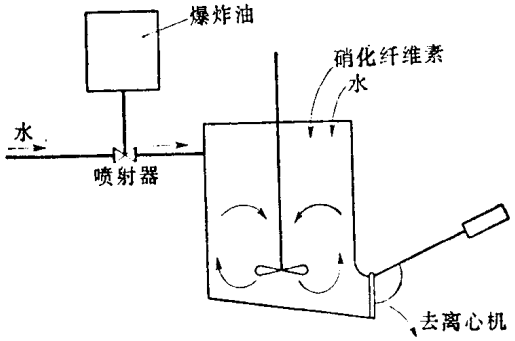


图268　用喷射器制成爆炸油-水乳浊液并与硝化纤维素混合的示意图

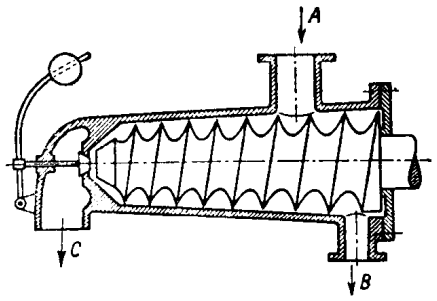


图269　螺旋驱水和混合机
A—含水30%的药团的入料口；*B*—排水口；*C*—含水8%的药团的出料口。

吸收药团按如下方法将其加工成无烟药成品。

为制得成分均匀的吸收药团，先将其在大的木制转鼓中混合，然后加入加热至50℃的沃纳-弗赖德勒捏和机中，并在此加入无烟药的其余成分（中定剂或二苯脲，石墨，氧化镁等，具体所加成分取决于无烟药的类型）。由捏和机中出来的吸收药放入气密的金属箱内。为保证下道工序的良好结果，药团要熟化约一周。熟化后，吸收药团可以压延，但它的水含量首先应通过螺旋驱水机（图 269）由30%减少至 8 %，以利于下步的压延操作。

（3）压延　压延使用直径 40 厘米，长 100～120 厘米，转速为每分钟 11 转的卧式压延机，对硝化二乙二醇制成的药团，温度保持至 70～80℃ 就足够了。15 公斤左右的药料要压延 18～30 分钟，此时由辊筒压出的药片已完全胶化。炮药的药片经压延后仍含水3～5 %，因为这有助于管状药的成型。

为装填压伸机，系将边缘整齐的一张或两张药片围绕着直径约 4 厘米的黄铜棒卷成卷，然后将这样制得的 15～30 公斤药料装入压伸机的药缸中。药缸的直径为 17～24 厘米，而当压延硝化二乙二醇无烟药时，温度为 70～80℃。

压大尺寸的无烟药时，则采用马莫特（Mamut）压伸机，该压伸机具有直径为 52 厘米的药缸，药卷高 65 厘米，重 210 公斤。施加于药缸的压力为 60～70 公斤/厘米^2。如果压伸的无烟药含水较多（含水 3～5 %），则必须烘干到含水量为 1.0～1.2%。

8-6-5 日本的无溶剂无烟药

日本于1924年开始制造无溶剂双基药。

日本陆军和海军看来似乎曾使用过两类双基药[33]（表186）：

表 186

组成	名称	
	G OTSU Mk I	G OTSU Mk II
硝化纤维素	63.9～64.3 (11.85% N)	58.9～59.3 (12.79% N)
硝化甘油	27.0	35.0
中定剂	4.0	2.5
甲酰替二苯胺	4.0	2.5
惰性化合物的含量：		
草酸铵 50 碳酸氢钠 50 石墨 10	0.7～1.1	0.7～1.1
性能		
爆热(千卡/公斤)	726～734	960～967
比容(升/公斤)	979～980	892—893
爆温(℃)	2410～2427	3006～3025
火药力(米)	9946～10016	11077～11148

无烟药G OTSU MkI是为一般炮用设计的，其特点是烧蚀性低。

无烟药G OTSU MkII主要用于海军旋转炮塔炮。

§8-7 无焰装药和无焰无烟药

第一次世界大战期间，人们第一次制成了无焰装药。有个法国人[48]曾观察到往无烟药中添加黑火药能降低和减少炮口焰，甚至能完全防止二次火焰的形成。无焰无烟药即根据他的发现研制成的。因此，在第一次世界大战期间，加有黑火药的硝化纤维素无烟药，在法国部分机枪弹药中正式采用了9份无烟药和1份黑火药的混合火药作为装药。在法国的火炮中，使用了装有酒石酸氢钾的丝制消焰药包。因为该物质能降低初速，所以需采用附加无烟药装药。例如，对155毫米海军炮，当使用三个500克的酒石酸氢钾消焰药包时，为了恢复用115克黑火药点火的10公斤BM_7无烟药的初速，需另外加305克BM_7无烟药。

法国采用的另一种消焰方法，是向发射药装药中加含有四份硝酸钾和一份二硝基甲苯的消焰药片。此药每片重1克，厚2毫米，直径为15毫米。使用时，将它们缝入丝袋中，装入的片数取决于弹径的大小。例如，155毫米的炮采用200～300片（克）。这样的药片作为发射药装药并不降低初速。

德国在其炮药中，使用了含氯化钾的消焰装药，使用时，系将其装在人造丝或棉布袋中，再放在弹丸底部和发射药之间。显然，当炮弹发射时，上述的附加物会增加烟的生成。

第一次世界大战以后，美国生产了IFNH无烟药，它是无焰的而且是不吸湿的，据有关的专利[44]报导，其组成为：

硝化纤维素（13.15% N） 76～79%

二硝基甲苯　　21～24%

二苯胺　　1%

或

硝化纤维素　　84%

二硝基甲苯　　10%

苯二甲酸二丁酯　　5%

二苯胺　　1%

由于加入二硝基甲苯降低爆热而使之消焰，但同时增加烟量。

据在两次世界大战之间发表的另一些专利报导，可添加特殊的富碳物质（例如粉状的水解纤维素）来获得无焰装药。在苏联使用的硝化甘油无烟药中，一部分硝化甘油由芳香族硝基化合物代替。第二次世界大战期间，广泛地使用了含硝基胍的无焰无烟药（在德国称为“孤岛里”无烟药）。

有人[45]曾研究了在无烟药中添加硝基胍的目的，并认为添加硝基胍是为了降低无烟药的烧蚀性（见 418 页）。

还有许多研究者[48]重复了上述见解。

因为硝基胍必须以细粉末状加入无烟药中，否则无烟药性能将是不均匀的，所以制造困难。因此，有些工厂曾研究出了制造细粉末状硝基胍的方法。

如果无烟药中的硝化甘油不是用硝化二乙二醇代替的话，加入大量硝基胍就很困难。因为硝化二乙二醇能使无烟药有较高的弹性，这就使得“外来”物料即使保持其结晶形状，也能很好地混入无烟药药料中。

含硝基胍的无烟药具有某些缺点，由于硝基胍（即不包含在无烟药胶态内的物质）的存在，此种无烟药比一般无溶剂无烟药较脆。但它也有一个优点，即并不显著增加烟量。这种无烟药中也加入少量的其它消焰物质，例如硝酸钾或有时是粉状的水解纤维素。第二次世界大战期间，德国制造的这种类型的和其它无溶剂无烟药的组成列于表 187～191 。

表187　迫击炮、榴弹炮和野战炮用片状药[42]

编号	用途	药型尺寸	组成（%）											爆热（千卡/公斤）
			硝化纤维素	含氮量（%）	硝化甘油	硝化二乙二醇	硝基胍	中定剂	二苯脲	石墨	氧化镁	硫酸钾	其它组分❶	
1	80毫米迫击炮	片状 1×1×0.2	54.5	13.0	44.0	—	—	1.1	—	0.05	—	—	0.35	1250
	75毫米步兵炮	环状 0.4×60/30	54.5	13.0	44.0	—	—	1.1	—	0.05	—	—	0.35	1250
	75毫米步兵炮	环状 73.5×0.8	54.5	13.0	44.0	—	—	1.1	—	0.05	—	—	0.35	1250
2	105毫米野战榴弹炮	片状 3×3×0.8	60.2	13.0	—	39.0	—	0.3	—	—	—	—	0.5	1050
	105毫米野战榴弹炮	片状 4×4×1.2	60.2	13.0	—	39.0	—	0.3	—	—	—	—	0.5	1050
3	105毫米野战榴弹炮	片状10×10×0.2	60.2	13.0	—	39.0	—	0.5	—	—	0.05	—	0.25	1050
4	重型榴弹炮	环状 1.9×15/4	59.1	13.0	—	40	—	0.3	—	0.05	0.05	—	0.5	1050
5	无充分资料	?	63.65	13.0	—	35.8	—	—	0.5	—	0.05	—	—	1050
6	无充分资料	?	54.4	13.0	—	44.5	—	—	0.5	0.05	0.05	0.5	—	1050
7	无充分资料	?	38.0	13.0	—	31.2	30.0	—	0.5	0.1	0.2	—	—	1050
8	增强点火管	?	54.2	13.0	44.4	—	—	—	1.3	0.05	0.05	—	—	1250

❶ 无充分资料。——原注

表188 高射炮和重炮使用的无硝基胍管状药[42]

编号	用途	组成(%) 硝化纤维素	含氮量(%)	硝化甘油	中定剂	苯二甲酸二丁酯	石墨	氧化镁	硫酸钾	凡士林	药型尺寸	爆热(千卡/公斤)
1	37毫米高射炮	68.2	12.0	29.2	2.2或1.7±0.5的二苯脲	—	0.1	0.1～0.25	0.05～0.2	—	195×2/0.85	820～870
2	88毫米高射炮和100毫米K18重炮	67.65	12.0	29.0	3.0	—	0.1	0.25	—	—	490×4.9/2.1	825
3	88毫米高射炮	64.1	12.0	27.5	5.3	0.90	0.1	0.25	—	1.85	?	730
4	75毫米(40)坦克炮	61.5～64.1	12.0	26.4～27.0	7.5～8.0或9.25和0.8的二苯基脲烷	0.65～0.8	0.1	0.25	2.0	1.6～1.8	420×3.8/1.5	690～700

表189 含硝基胍的炮用管状药[42]

编号	用途	组成(%) 硝化纤维素	含氮量(%)	硝化二乙二醇	硝基胍	乙基苯基脲烷	二苯基脲烷	二苯基脲	石墨	氧化镁	硫酸钾	药形尺寸	爆热(千卡/公斤)
1	88毫米高射炮	43.5	12	18.65	30	3.75	3.25	0.5	0.1	0.25	—	?	750
2	88毫米高射炮	39.5	12	16.9	30	5.0	4.25	—	0.1	0.25	4.0	?	750

表190 含代用品的管状药[42]

编号	用途	组成(%) 硝化纤维素	含氮量(%)	硝化二乙二醇	硝基胍	二硝甲苯	硝基萘	中定剂	二苯基脲	乙基苯基脲烷	二苯基脲烷	水解纤维素	石墨	氧化镁	硫酸钾	药型尺寸	爆热(千卡/公斤)
1	88毫米高射炮和其它地面炮	69.7～69.9	12	14.8～15.0	—	10	2	3	—	—	—	—	0.1	0.15	—	490×4.9/21	690～730
2	所有炮通用（通用无烟药）	60.55	12	29.95	—	4	2.5	3.75	—	—	—	3	0.1	0.15	—	?	730
3	其他炮	44.0	12	18.85	20.0	3.5	2.0	—	0.4	1.5	1.5	4.0	0.1	0.15	4.0	?	720

表191 海军炮用管状药[42]

编号	用途	组成(%) 硝化纤维素	含氮量(%)	硝化二乙二醇	硝化三乙二醇	硝基胍	硝基萘	中定剂	二苯基脲	乙基苯基脲烷	二乙基苯基脲烷	邻苯二甲酸二丁酯	石墨	氧化镁	硫酸钾	药型尺寸	爆热(千卡/公斤)
1	所有炮通用	69.38	12.2	25.27	—	—	—	5	—	—	—	—	0.1	0.25	—	?	820
2	所有炮通用	65.5	12.2	23.9	—	—	—	9	—	—	—	1.25	0.1	0.25	—	?	730
3	所有炮通用	65.7	12.2	23.95	—	—	7	2.5	0.5	—	—	—	0.1	0.25	—	?	730
4	求救信号装药	58.55	12.2	—	25.1	—	—	12	—	—	—	—	0.1	0.25	4	?	650
5	370毫米炮SKC/32	35.5	12.2	21.75	—	40.0	—	—	0.5	0.7	0.7	—	0.1	0.25	0.5	?	820
6	非常重要的炮	42.45	12.0	18.2	—	25.0	—	—	—	4.5	4.5	—	0.1	0.25	5.0	?	730

英国曾将少量钠冰晶石或钾冰晶石（铝氟化钾）加入含硝基胍的硝化甘油无烟药中。据资料〔47〕报导，含55%硝基胍和冰晶石的无烟药能使口径高达16吋（400毫米)的所有火炮不产生炮口焰。然而，这种无烟药装药难以点火，因此需要大量的黑火药作为点火药，但这又会使烟量增加，因为大部分烟来自使无烟药点火的黑火药点火管。

已提出用来代替硝基胍做为消焰剂的其它物质有氨基四唑和亚甲基脲。前者因其吸湿而被放弃。

晚近发现，铯盐能防止二次火焰的生成。

§8-8 含太安（季戊四醇四硝酸酯）的无烟药

第二次世界大战期间，德国人曾试图使用太安作为无烟药的组分。尽管太安是一种硝酸酯，但它不溶解硝化纤维素，因此，它在无烟药药团中仍保持它的晶形结构，并使无烟药变脆（类似硝基胍)。如人们所知，由硝化二乙二醇能制得具有较大弹性和机械强度的无烟药，因此，只有采用硝化二乙二醇时，才有可能加入大量的太安于无烟药的药团中。已经小规模地制造了含太安的无烟药（尼波利特 Nipolit)。这种无烟药的制造从来没有超过试验装置的规模。该药的生产方法和其它硝化甘油无烟药是相同的。尼波利特的组成列于表192。

表192 尼波利特的组成

组　　成	管状80×27/9.1	绳状 50×9.1	组　　成	管状80×27/9.1	绳状 50×.91
硝化纤维素 (12.6～12.7%N)	34.1	29.1	氧化镁	0.05	0.05
			石墨	0.1	0.1
硝化二乙二醇	30	20	中定剂或脲烷	0.75	0.75
太安	35	50			

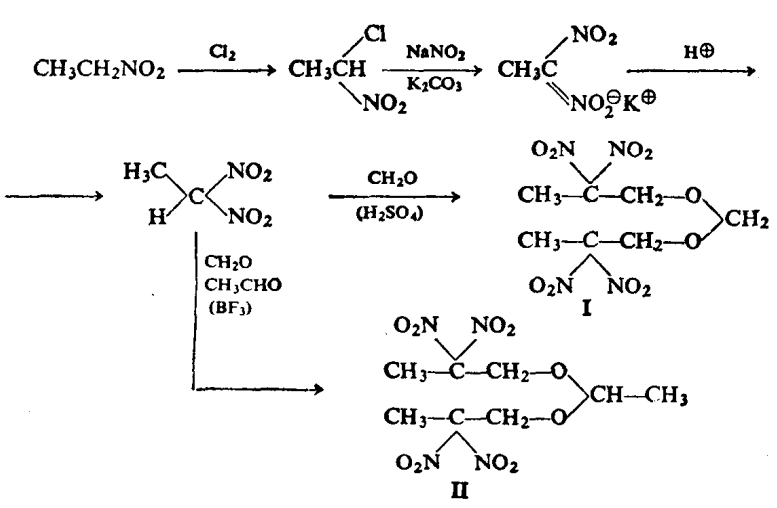
§8-9 含脂肪族硝基化合物的无烟药

曾有人推荐将六硝基乙烷作为无烟药的组份〔48〕，它是硝化纤维素的优良溶剂，并由于它具有高的爆炸能量，故可制得高能推进剂。

据传，在1915年，德国陆军曾将含六硝基乙烷的无烟药用于远射程炮，炮击巴黎。

六硝基乙烷的复杂而又昂贵的制造工艺使得它不能作为无烟药成分进一步使用。

目前有一种倾向，即采用简单硝基烷烃中较容易得到的那些脂肪族硝基化合物，例如美国〔49〕曾提出采用



双-(2，2-二硝基丙基)-甲缩醛（Ⅰ）和双-(2，2-二硝基丙基)-乙缩醛（Ⅱ）50/50的混合物作为“增塑剂”。上述两种化合物的混合物为液体，系由硝基乙烷通过上页反应步骤制得。

具体的推进剂成分没有报导，仅知该推进剂含有高氯酸铵作为氧化剂，并具有非常高的密度。

§8-10 火箭用无烟药

8-10-1 概 述

两次世界大战之间，1930年以后，有一些国家（如德国和英国）开始制造火箭用双基药。英国曾制造了直径为2吋、3吋和4.3吋的管状药[37]。德国火箭药的组成列于表193。还制成了较大直径的管状药。

由于燃烧层厚度大，管状药燃烧时间长：在约10公斤/厘米^{2}压力下，约为3～4秒。

在成分方面，硝化甘油无烟药(硝化甘油和硝化二乙二醇的含量相当低，且无溶剂)同枪炮通常使用的无挥发性溶剂无烟药是相同的。然而由于它需要具有用于火箭发动机的特性，故需要进行研究。

① 火箭无烟药燃烧时放出的气体强烈发光。药柱中常存在往往用肉眼看不见的不透明的暗色质点，例如未溶解的硝化纤维素、纤维和各种杂质等，这种药柱吸收辐射能较无色或淡色的无烟药容易得多。因此，在这些暗斑点附近的温度高于整个无烟药的温度，甚至可以高至点燃周围无烟药的温度，这就使得在无烟药内部许多点上有产生不规则燃烧的危险，从而引起无烟药药柱破裂。也还可使药柱的燃烧面突然增加，压力突然升高，这可能导致火箭爆炸（炸穿钢制火箭壳体)。燃烧层厚度超过15毫米的硝化甘油无烟药的这类事故已有记载。事故发生后发现，加入发黑剂可防止表面内的无烟药过早燃烧。为此目的，曾使用过苯胺黑和灯黑。最后采用的发黑剂为橡胶工业所用的特细的炭黑，其颗粒直径为0.025～0.5微米。加入火箭无烟药中的量按重量计为0.01～0.2%，最好还加些石墨，这同以前使用的目的一样，即有利于无挥发性溶剂无烟药的压伸。

② 火箭药通常为带孔药柱，直径远大于炮用装药所用的管状药，这就使得压伸无烟药药料的生产方法变得非常复杂。

③ 火箭药的燃烧是在远低于枪炮用无烟药燃烧压力下进行的（通常在2000磅/吋^{2}以下)。而且，它的燃烧速度也相当低。火箭所特有的低压和低的燃烧速度以及火箭药和燃烧室的形状导致了一种枪炮中完全未知的反应，它称为“共振燃烧”，其特征为一定周期的压力振荡，它很可能是由于无烟药的不均匀性和硝化甘油滴的存在引起的，这已如前述(487页)。沿药管长度按螺旋形曲线钻若干径向的孔或将不燃烧的棒插入火箭药的孔中，不规则的燃烧可以缓和。这种“稳定棒”在许多现代火箭上已被使用。

使用硝化甘油无烟药大装药的经验证明，大直径的管状药，由于冷却时内应力增加，故使用时是不安全的。无烟药燃烧时，由于燃烧层局部强度变弱和气体压力的作用会使药管破裂，此时无烟药燃烧表面增加，压力上升，火箭可能爆炸。

在苏联和德国的小型火箭中，使用由小直径（例如到20毫米）管状药束组成的无烟

药装药。这些装药的内应力不足以引起危险。

在英国和美国，大口径火箭使用十字形不穿孔药柱。在这些装药中，机械应力的影响远小于管状装药。其它方面的改进（包括在压伸和切药后，将装药非常缓慢的冷却）需要新的装置，并延长工序流程。因此，人们采用了浇铸装药的新方法。这种方法将在后面进一步讨论。

火箭发动机使用的硝化甘油无烟药的组成类似于普通无烟药。

第二次世界大战期间制造的德国火箭推进剂组成列于表193。

表193　火箭无烟药[42]

编号	用途	组成（%）												
		硝化纤维素		硝化二乙二醇	二苯脲	乙基苯基脲烷	二苯基脲烷	水解纤维素	蜡E	凡士林	氧化镁	硫酸钾	药型尺寸	爆热（千卡/公斤）
			含氮量（%）											
1	用于所有火箭发射器的“通用”无烟药	60.0～60.2	12.6	35.3	—	1.4	1.0	1.5	0.35	0.25	0.25	0.8	?	900
2	用于300毫米火箭发射器	59.05	12.6	34.8	0.5	1.9	—	3.0	—	0.5	0.25	—	?	865

资料〔50〕报导了以下火箭药的组成：

J.P.N.（美国）火箭药组成：

硝化纤维素（12.2% N）	51.5%
硝化甘油	43.0%
邻苯二甲酸二乙酯	3.25%
二乙基二苯基脲	1.0%
硫酸钾	1.25%
蜡	0.08%
碳黑	0.2%
水分	0.6%

M.R.N.（美国）火箭药组成：

硝化纤维素（12.2% N）	56.5%
硝化甘油	28.0%
邻苯二甲酸二乙酯	3.0%
芳香族硝基化合物	11.0%
二乙基二苯基脲	4.5%
蜡	0.08%
水分	0.6%

德国无烟药组成：

硝化纤维素（12.2% N）	64.5%
硝化二乙二醇	29.0%
二硝基甲苯	11.0%
中定剂	3.5%

小烛树蜡	1.0%
碳黑	0.35%
水分	0.5%

据资料〔51〕报导，英国2吋火箭使用的无烟药组成为：

硝化甘油	50%
硝化纤维素	41%
中定剂	9%

该无烟药制成直径约40毫米，长约1000毫米的管状。

日本100～200毫米火箭装药的组成为：

硝化纤维素	60%
硝化甘油	27%
硝基萘	7%
中定剂	3%
硫酸钾	4%

目前，人们将很多注意力集中于火箭用无烟药的机械性能上〔52〕，这是由于制造、贮存和点火时要求的物理完整性所引起的。任何疵病，诸如裂纹、变形或能在燃烧过程中造成无烟药破裂的应力等，均能造成严重的弹道故障，这种不利的性能特别容易在加热压伸的双基药药柱中产生。

据资料〔53〕报导，与推进剂物理性质有关的主要问题是：

（1）温度变化　固体推进剂药柱可能遇到由高空低温到热带气温的极端不同的温度条件。药柱在低温下必须不太脆，而在高温下必须不太软。“壳体粘结”可以使这一问题更加严重，因为金属壳体和推进剂的膨胀系数不同，这可产生非常有害的影响。

（2）药柱毁坏　这是存在于发动机前部和尾部具有明显压力差的某些火箭中的一个问题，由于药柱尾部受到挤压它的压力，因此要求采用抗张强度高的推进剂。

（3）药柱膨胀　这是一个与（2）相反的问题，它在某些火箭中是很严重的。因此推进剂必须具有足够的挠性以适应膨胀而不致破裂。

资料〔53〕提出，与发动机壳体粘结的推进剂药柱应具有大于50磅/吋^{2}的抗张强度，延伸率应大于15%。据资料〔54〕报导，在许多实际应用中，要求药柱的极限抗拉强度为120磅/吋^2，而延伸率约为30%。

用浇铸制造双基推进剂装药的新技术取代压伸无烟药的古老方法可以克服大药柱制造中的困难。

8-10-2　浇铸双基推进剂

浇铸双基推进剂的制造方法，系将粒状硝化纤维素无烟药装入药模，然后将硝化甘油增塑剂溶液注入颗粒间隙中，这样能使硝化纤维素无烟药与液相组分溶胀并胶化，从而在加热的药模中形成角质状固体。

这种技术似乎在第二次世界大战期间就已经得到了发展。

在德国，由于硝化甘油和硝化纤维素供应不足，因此，系将梯恩梯作为主要组分使用〔55〕

(508 页)。

多种较现代的浇铸双基推进剂[56,57]的组成列于表 194，表 195 列有推进剂 I 的物理化学性质。

表 194

组成	推进剂编号（由本书作者编）			
	I	II	"OV"	IV
硝化纤维素	45～55	47.0	58.6 (12.6 % N)	60.0
硝化甘油	25～40	37.7	24.2	37.8
增塑剂（主要是邻苯二甲酸二甲酯）	12～22	14.0	9.6	—
二硝基甲苯	—	—	6.6	—
乙基中定剂	—	1.0	1.0	0.9
二苯胺	1～2	—	—	0.2
碳黑或石墨	—	0.3	0.1	0.2

表 195

性能	数值
绝热火焰温度(°F)	2600～4000
标准海平面比冲(秒)	160～220
1000磅/吋²(70.3公斤/厘米²)和70°F(21℃)下的燃速(吋/秒)	0.22～0.3
燃速指数(方程式 $V = k \cdot p^n$)	0.1～0.8

浇铸推进剂装药的主要优点是，不必用非常昂贵的设备装置即可容易地制成很大的装药。

这种工艺较通常的压伸法安全，而且劳动费用相当低。

据资料〔56〕报导，浇铸双基装药中添加剂的含量在 5～30% 的范围内变化。这些添加剂的作用在于改善无烟药的物理性质，便于制造，增加在各种贮存条件下的安定性，消除火光并防止由于辐射能通过半透明药柱而引起的发火。资料〔56〕的作者认为，装药中硝化纤维素含量的增加通常会改善其机械强度。

浇铸推进剂的制造工艺过程如下。

1. 浇铸工艺

据资料〔52，54，58〕报导，目前采用的浇铸工艺有两种：粒铸法和浆铸法。

（1）粒铸法　这种方法能够制造任意大小和形状的双基无烟药装药。

此法的第一步为制造“浇铸药粒”，该药粒系由硝化纤维素、所有的固体成分和部分非爆炸性的增塑剂（如中定剂和邻苯二甲酸酯等）组成。将溶剂（酒精-乙醚）加入到这种混合物中，并用普通的压伸法制成约 1 毫米直径的药条，然后切成约 1 毫米长，再烘干驱除溶剂。

将这种浇铸药粒倒入药模，药模中装有拟制造的装药（药柱）所要求形状的型芯（图 270）。如果药柱系由里向外燃烧（如大型火箭药中使用的大部分固体推进剂药柱），则药模内部常用醋酸纤维素或乙基纤维素薄层衬里，该薄层成为成品药柱的阻燃层，阻燃层的厚度为 3～12 毫米。药模的底部也可以用同一材料衬垫。药模应装有抽真空的和加压的装置。

浇铸药粒装填到药模的约 2/3 处，然后将药模内部抽真空以除去空气和残留的溶剂蒸汽。

浇铸药粒间的间隙用“浇铸溶剂”缓慢充满，“浇铸溶剂”由增塑剂如硝化甘油、硝化二乙二醇以及补加的中定剂和邻苯二甲酸酯的混合物组成。溶剂加入太快会扰乱药粒的装填层。溶剂的加入可由药模的顶部、底部或由型芯径向（型芯有孔时）进行。加入的溶剂

将药粒间隙中的空气赶出，此空气由排气口抽真空排除（排气口在图 270 的底部）。

将浇铸好的药模密封，有时需加压并放在适当温度（通常 60℃）的加热炉中，固化 8小时至数天。

固化作用是为使增塑剂扩散于浇铸药粒中，以使药粒溶胀和部分溶解，进而使全部物质固结成质量相当均匀的药柱。药柱在发射前应用 X-射线检验。

此法最大的优点是可以制造极大的装药。已制造出重达 4 吨的药柱。

此法的最大缺点是制造周期长。

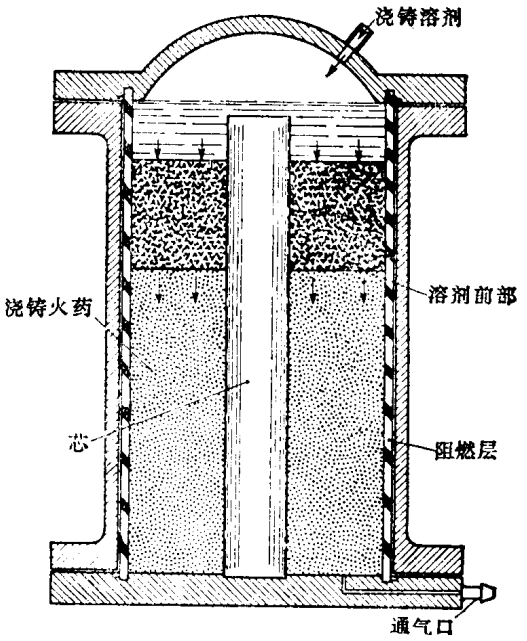


图270　浇铸火箭药药柱的药模[35]

（2）浆浇法　这种方法的主要目的是为了避免制造浇铸药粒。此法系采用粒状硝化纤维素代替不宜使用的纤维状硝化纤维素，因为后者的快速溶胀和快速溶解导致凝胶不够均匀。

有人建议采用部分胶化的硝化纤维素颗粒，其大小为几微米至零点几毫米。某火药公司[54]采用的是油漆工业最初研制的“致密”硝化纤维素，其平均颗粒大小为 0.25 毫米。

浆铸法的基本想法是用一步简单的混合操作制造推进剂。将增塑剂倒入混合器中，然

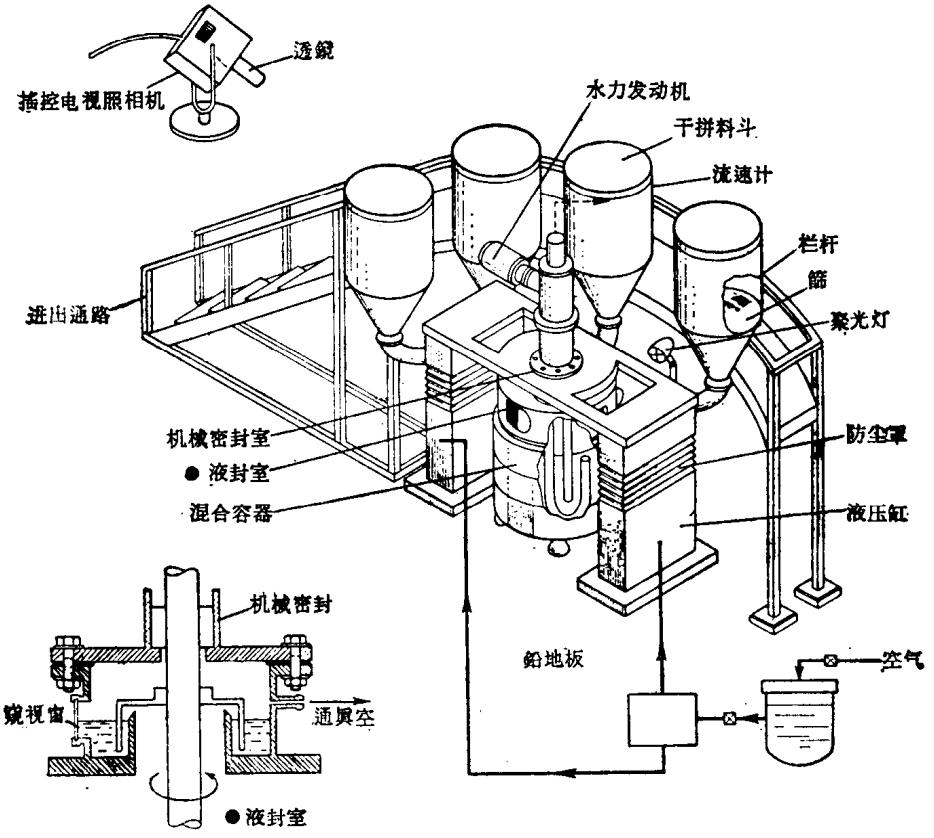


图271　某火药公司药浆混合装置分布图[54]

后加入固体组分（包括硝化纤维素）。混合物搅拌几分钟（通常15分钟）后，将其倒入药模或火箭壳体中固化。图271为所示的为该法主要设备的布置。当原料装入料斗，混合器开始工作时，全体操作人员离开工房，全部操作系由远距离控制。

这种方法可用于制造含高氯酸铵、黑索金、硝化甘油和三醋精的推进剂装药。

2 浇铸推进剂的物理性质

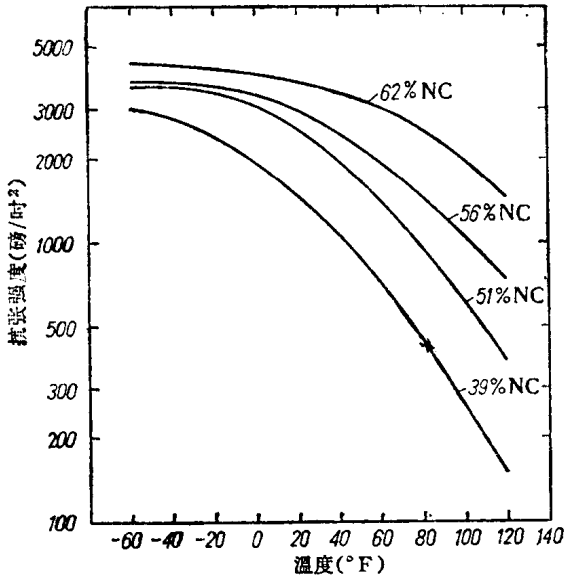


图272 浇铸双基药的抗张强度与硝化纤维素含量的关系[53]

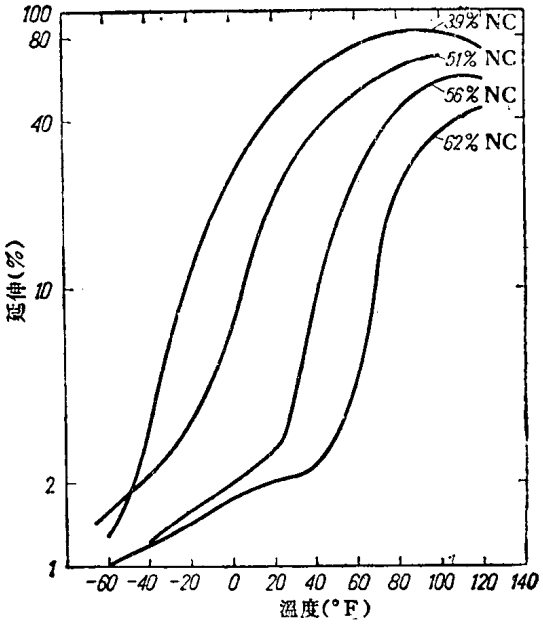


图273 浇铸双基药的延伸率与硝化纤维素含量的关系[53]

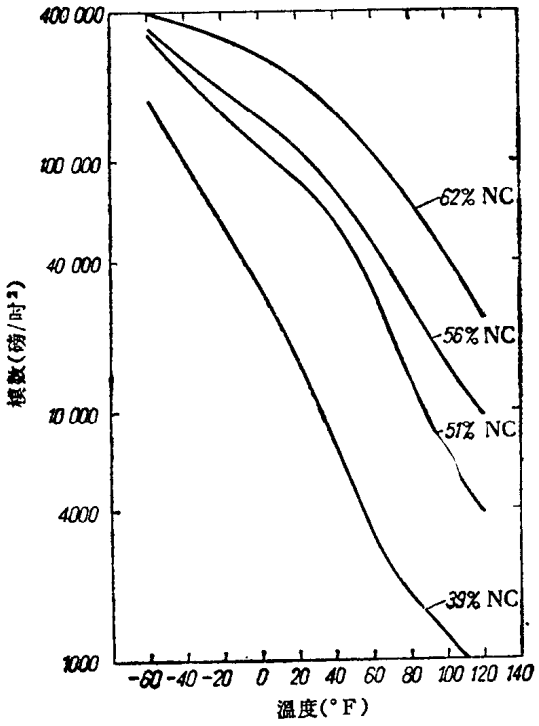


图274 浇铸双基药的弹性模数与硝化纤维素含量的关系[53]

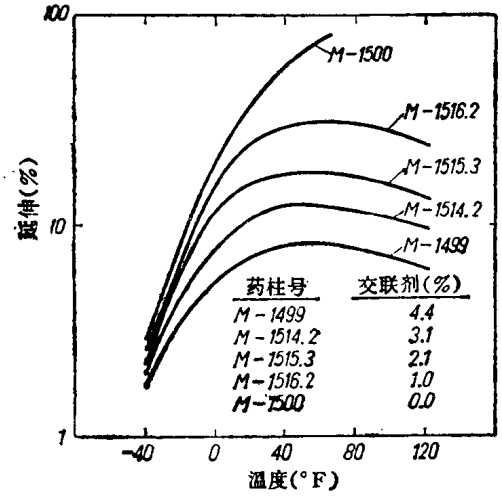


图275 硝化纤维素的交联对浇铸装药物理性能的影响[53]

资料〔53〕发表了一些阐明推进剂的抗张强度、延伸率和弹性模数等机械性能随药中硝化纤维素含量变化的曲线（图 272、273 和 274），这些曲线说明硝化纤维素含量对推进剂的机械性能有很大的影响。

硝化纤维素粘度的变化对推进剂的物理性质仅有很小的影响，但用多元羧酸酐、二异氰酸酯或金属盐类交联硝化纤维素则会产生颇大的影响，这如图 275 所示。此时延伸率（特别是在高温时）显著下降，弹性模数相应地增加而抗张强度不受影响。轻度交联可能是特别有益的，这会降低药在高温下的变形或流动性，而其低温性能则不会发生变化。

根据文献〔54〕，双基火箭装药的极限抗张强度应为 120 磅/吋^2，而延伸率应约为30%。具备这些性能的推进剂的粘合剂含量小于粒铸法制得的推进剂中粘合剂的最大含量，但它仍可用浆铸法制造。

资料〔56〕指出，典型的硝化甘油双基药在静止试验时，应具有 200 公斤/厘米^2 的最大应力。当载荷速度增加至 0.23 秒及 0.15 秒直至破坏时，其应力应分别为 360 和 442 公斤/厘米^2。

3. 德国火箭用浇铸推进剂

最初，这种无烟药（Giessling Pulver）含有：

梯恩梯	50～52%
硝化纤维素	28～30%
硝化二乙二醇	17～18%
中定剂	0.5%
二苯胺	0.5%

推进剂为管状或为通常的药柱，后者的直径达 500 毫米，长度约 1000 毫米。

此推进剂采用磨细的低粘度硝化纤维素，并用普通方法在水中以硝化二乙二醇浸透。在离心机中除水至含水量达 18～22%后，再在搅拌下将此混合物加入到熔化的梯恩梯中，并抽真空以蒸发水分，即可制得均匀胶化的药柱。

这类推进剂由于梯恩梯的含量高而使其物理性能颇差：它们太脆，不适用于旋转稳定火箭。9 孔的带脊椎的块状推进剂后来被用于 210 毫米 Nebelwerfer 火箭。这种推进剂的直径为 125 毫米，长约 400 毫米，重量约为 6.5 公斤。它的组成为：

硝化纤维素	63%
硝化二乙二醇	35%
中定剂	0.5%
石蜡	0.2%
石墨	1.2%

无烟药作为火箭推进剂的缺点是，难于制造非常大的装药和制造费用高昂，这导致人们致力于研究基于其它原理的推进剂：含有载氧体的塑料或橡胶。

§8-11 无烟药制造中一般安全注意事项

无烟药制造的安全问题在讨论制造方法时已经叙述过。

然而，有一些安全问题可以作为一般问题来讨论。

根据危险的起因，这些问题可以分为两类：

① 可燃溶剂的使用；

② 硝化纤维素或硝化甘油和类似的酯对热或机械因素或对放电的敏感性。

1. 溶剂

制造硝化纤维素无烟药工厂，曾发生过若干与处理醇尤其处理醚有关的未能解释的事故。

例如，单纯地打开一定高度的乙醚贮槽输送管道的阀门，可能引起醚着火。廿世纪初，人们研究了这种现象的起因，并得出结论：当溶剂沿着管道流动产生的静电同接地的物体接触放电时，引起醚着火。

在上世纪末，进行了液体沿着绝缘管道流动时产生静电的第一次试验。

资料〔60〕收集了不同研究者所得到的数据。无烟药制造所用溶剂的某些数据列于表196中，这些数据引自文献〔61〕。

表196 液体以3米/秒的速度沿金属管道流动时产生的电荷电势〔61〕

液体	金属	电势（伏）	液体	金属	电势（伏）
含水乙醚	Fe	3100	无水乙醚	Fe	3100
	Al	2500		Al	2200
	Cu	2000		Cu	3000
	青铜	1200		青铜	1300
	Pb	700		Pb	2200

由其它原因引起的放电也可以使溶剂着火。

下述的是某柯达无烟药厂发生过的一次事故。一个穿橡胶鞋的工人想洗净他被药团沾污的双手，他用两手互相摩擦后伸向放在水泥地板上的盛丙酮的桶中，双手和丙酮液面间的火花导致丙酮着火。

在这个例子中，工人的身体由于双手摩擦而充电。据资料〔60〕叙述，这样的摩擦可使人体充电电位达10000～14000伏。

由于这些事故，装有溶剂的所有贮槽和管道都要接地。这个措施防止了再度发生事故。

有关溶剂的其它危险已经在前面叙述过（455和459页），即可燃蒸汽同空气混合物的爆炸性。

这类混合物可由于放电或金属工具产生的火花等而发生爆炸。青铜在这方面安全得多，应尽可能在各处使用青铜工具。有一个时期，曾大力推荐使用铍青铜，然而铍的毒性限制了它的使用。

早期的一些研究者曾研究了气体混合物的可燃性。

燃烧极限和火焰通过气态爆炸介质自动传播的研究是气体混合物燃烧研究的主要课题之一。

初期的研究成果收集于专题论文〔62〕中。

资料〔63〕报导的研究成果是特别重要的，该文作者发现，燃烧极限不仅与蒸汽的化学性质有关，而且也与火焰传播的方向有关。在7.5厘米直径玻璃管内的某些蒸汽的燃烧极限数据示于表197。

资料〔63〕的作者在他最近的试验中发现[64]，燃烧极限随管径变化，管径越大，燃烧极限越宽。

继上述经典的试验之后，人们虽然又进行了大量的研究，而且发表了许多有关气体混合物爆炸的杰出论文[65~68]，但有关气体爆炸极限的知识仍然增加的不多。

表 197

蒸汽	火焰在空气中传播的极限	
	上限(%)	下限(%)
甲醇	7.05～36.5	7.45～26.5
乙醇	3.56～18.0	3.75～11.5
乙醚	1.71～48.0	1.85～6.40
丙酮	2.89～12.95	2.93～8.60
苯	1.41～7.45	1.46～5.55

表198 蒸汽-空气混合物的燃烧极限

蒸汽	燃烧极限	
	下限(%)	上限(%)
甲醇	6.72	36.5
乙醇	3.28	18.95
戊醇	1.19	—
异戊醇	1.20	—
乙醚	1.85	36.5
丙酮	2.55	12.8
醋酸乙酯	2.18	11.4

资料〔66〕发表的晚近的数据列于表 198 。

现已充分证明，在大贮槽和大区间中，气体爆炸极限比在相当窄小的管中较宽。

2. 药柱（或药粒）

无烟药药粒对冲击和摩擦是敏感的，这是由于其主要成分硝化纤维素和硝化甘油的敏感性所决定的。后二者的感度已在第Ⅱ卷讨论过。

应当记住，冲击和摩擦感度随温度的增加而增加，因此，应当避免处理热无烟药（例如避免在烘干后立即处理）。

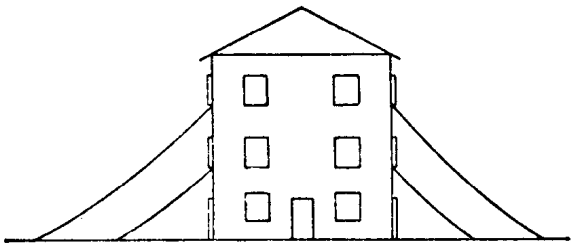


图276 多层工房的安全滑梯

另一个危险是无烟药（特别是热无烟药）易带静电造成的。静电能在无烟药烘干过程中由于热空气通过药粒层摩擦而产生，也可在混同和筛选过程以及在光泽转鼓中产生。

光泽操作应认为是特别危险的，因为在升温时，延长摩擦时间可以产生高电势，根据文献〔60〕，赛璐珞（其性质与硝化纤维素无烟药非常相似）由单纯摩擦可带电至 40000 伏。

因此，所有制造无烟药的机器都应仔细接地。

3. 工房及其布置

在无烟药的制造中，主要的危险不是爆炸而是着火。因此，工房通常具有标准厚度的墙（贮存大量无烟药的工房例外）。例如，烘干工房系采用具有一面轻质墙的防爆建筑。具有溶剂蒸汽同空气混合物爆炸危险的工房结构也与此类似。所有的工房通常都是平房，但有时由于设备要求也采用多层的建筑物。多层工房均附有急救的滑梯（图 276），以便发生事故时，操作人员能由楼上迅速撤出。有些国家，为了使工人在着火时能快速撤出，条例规定，工房任意处离门的距离不得超过 4.5 米。所有有可能发生爆炸的工房或实验室的门

应一律向外开。

进行特别危险操作的工房内设有数个装水的水泥池，冬季时水要加热。以便工人的衣服着火时，能立即跳入水池中。池水应经常更换，保持清洁，以防止有烧伤感染的危险。

电器设备应当密闭，且不应产生火花。灯泡应装在安全罩内。电动机不应装在制造无烟药的工房内。

工房与工房间应有足够大的距离，以防止火焰由一个工房传向另一个工房。无烟药工厂典型的布置如图 277 所示。

图277　无烟药工厂概貌

参 考 文 献

1. A. G. GORST, *Porokha i vzryvchatyye veshchestva*, Oborongiz, Moskva, 1957.
2. U. GALLWITZ, *Die Geschützladungen*, Heereswaffenamt, 1944.
3. C. LUNDHOLM and J. SAYERS, Ger. Pat. 53296 (1889).
4. I. N. ZAKHAROV (1892), according to V. A. BOLDYRYEV and S. A. BROUNS, *Kratkii kurs tekhnologii porokha*, p. 108, Gosnatekhizdat, Moskva-Leningrad, 1932.
5. D. I. MENDELEYEV, *Sochineniya* (1890-1894), Vol. IX, Izd. Akad. Nauk SSSR, Leningrad-Moskva, 1949.
6. E. BERL and I. M. DELPY, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **8**, 129 (1913).
7. H. BRUNSWIG, *Das rauchlose Pulver*, W. de Gruyter & Co., Berlin & Leipzig, 1926.
8. P. PASCAL, *Explosifs, poudres, gaz de combat*, Hermann, Paris, 1924.
9. PONCHON, *Mém. poudres* **19**, 81 (1922).
10. L. G. SVETLOV, *Piroksilin i bezdymnyi porokh* (Ed. L. G. SVETLOV and N. S. PUZHAI) **2**, 308 (1935) (ONTI, Moskva).
11. T. S. YEGOROV, *Proizvodstvo bezdymnogo piroksilinovogo porokha*, Moskva, 1935.
12. T. L. DAVIS, *The Chemistry of Powder and Explosives*, Wiley, New York, 1943.

13. L. VENNIN, E. BURLOT and H. LÉCORCHÉ, *Les poudres et explosifs*, Béranger, Paris-Liège, 1932.
14. CLAUDE, according to *Celluloide de Oyonnax*, 1910.
15. J. H. BRÉGEAT, Fr. Pat. 502882, 502957 (1916); 503728 (1917); Technical Records of Explosives Supply 1915–1918, No. 8, *Solvent Recovery*, H.M.S.O., London, 1921.
16. C. SUDLITZ, unpublished results (1932).
17. Poudrerie du Ripault, *Mém. poudres* **21**, 178 (1924).
18. R. BRUN and ROTOUIS, *Mém. poudres* **36**, 163 (1954).
19. A. V. SUKHINSKII (1892–1894), according to V. A. BOLDYRYEV and S. A. BROUNS, *Kratkii kurs tekhnologii porokha*, Gosnatekhizdat, Moskva–Leningrad, 1932.
20. E. BAZYLEWICZ-KNIAŻYKOWSKI and K. PARTYKA, Ger. Pat. 570459 (1932); Swedish Pat. 73851 (1931).
21. PASSBURG, Ger. Pat. 28971, 40844 (1884); 56330 (1890).
22. BONNEAUD, unpublished report (1918).
23. N. L. HANSEN, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **6**, 461 (1911)
24. According to L. VENNIN and G. CHESNEAU, *Les poudres et explosifs et les mesures de sécurité dans les mines de huille*, Béranger, Paris–Liège, 1914.
25. T. L. DAVIS, *Army Ordance* **2**, 9 (1921); *Ind. Eng. Chem.* **14**, 1140 (1922).
26. J. A. ZAEHRINGER, *Solid propellant rockets*, Amer. Rocket Co. Box 1112, Wyandotte, Michigan, 1955.
27. F. OLSEN, G. C. TIBBITTS and E. B. W. KERONE, U.S. Pat. 2027114 (1936); 2111075 (1938); 2175212 (1939); 2206916 (1940).
28. T. R. OLIVE, *Chem. Engineering* **53**, 136 (1946).
29. Olin Industries Inc., East Alton, Ill., U.S.A.
30. P. BROWN, *The American Rifleman*, p. 17, December, 1952.
31. According to D. R. CAMERON, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed. R. E. KIRK and D. F. OTHMER, Vol. 6, Interscience, New York, 1951.
32. R. ROBERTSON and W. RINTOUL, Brit. Pat. 25994 (1901).
33. BIOS/JAP/PR/1292/Report. Japanese Propellants—Research on Non-volatile Solvent Powders, H.M.S.O., London.
34. M. MARQUEYROL and FLORENTIN, *Mém. poudres* **18**, 150 (1921).
35. J. D. HUFFINGTON, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 864 (1951).
36. *Engineer (London)* **185**, 286 (1948)
37. W. H. WHEELER, H. WHITTAKER and H. H. M. PIKE, *J. Inst. Fue* **20**, 137 (1947).
38. G. FLEURY, *Mém. poudres* **24**, 49 (1930–1931).
39. H. FREYER and Dynamit Nobel A.G. Troisdorf, Ger. Pat. 1013555 (1957); 1053373 (1959); 1082175 (1960).
40. G. SCHENKEL, *Schneckpressen für Kunststoffe*, Hanser, München, 1959.
41. K. WRÓBEL and J. ŁUCZAJ, *Wytłaczanie tworzyw sztucznych*, PWT, Warszawa, 1961.
42. CIOS XXVII-72, Manufacture of Solventless Type Smokeless Powder and Nipolit, Deutsche Sprengchemie G.m.b.H.; Technical Report P.B. 925, Explosive Plant D.A.G. Krümmel, Düneberg, Christianstadt, U.S. Dept. of Commerce, Washington, 1945.
43. H. DAUTRICHE, *Compt. rend.* **146**, 535 (1908); Fr. Pat. 385769 (1907).
44. E. S. GOODYEAR, U.S. Pat. 2228309 (1941).
45. P. VIEILLE, *Mém. poudres* **11**, 157 (1901).
46. V. RECCHI, *Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw.* **1**, 285 (1906).
47. J. N. PRING, *Industr. Chem. Manuf.* **24**, 467 (1948); *Chem. Trade* **122**, 473 (1948).
48. Köln-Rottweil Pulverfabrik, Ger. Pat. 277594 (1913).
49. *Chemical & Engineering News* **41**, No. 8 (February 25) 29 (1963).
50. M. E. SEREBRYAKOV, *Vnutrennaya ballistika*, Oborongiz, Moskva, 1962.
51. W. LEY, *Rockets, Missiles and Space Travel*, The Viking Press, New York, 1954.
52. *20th Meeting Bulletin, Joint-Army-Navy-Air-Force-ARPA-NASA Panel on Physical Properties of Solid Propellants*, 1961, Riverside, California, Vol. I and II, John's Hopkins University, 1963.
53. R. STEINBERGER, Preparation and properties of double base propellants, in *The Chemistry of Propellants*, AGARD Panel, Paris, 1959 (Ed. S. S. PENNER and J. DUCARME), Pergamon Press, Oxford, 1960.
54. D. E. BOYNTON and J. W. SCHOWENGARDT, *Chemical Engineering Progress* **59**, 81 (1963).
55. H. GROSSE in *The Chemistry of Propellants*, AGARD Panel, Paris, 1951 (Ed. S. S. PENNER and J. DUCARME), p. 303, Pergamon Press, Oxford, 1960.
56. G. P. SUTTON, *Rocket Propulsion Elements*, Wiley, New York, 1956.
57. J. TAYLOR, *Solid Propellants and Exothermic Compositions*, Newnes, London, 1959.

58. F. A. WARREN, *Rocket Propellants*, Reinhold, New York, 1958.
59. RICHTER, *Angew. Chem.* **6**, 218, 502 (1893).
60. H. FREYTAG, *Raumexplosionen durch statische Elektrizität*, Verlag Chemie, Berlin, 1938.
61. DOLEZALEK, *Chem. Ind.* **33**, 147 (1913).
62. W. A. BONE and D. T. A. TOWNEND, *Flame and Combustion in Gases*, Longmans, Green & Co., London, 1927.
63. A. G. WHITE, *J. Chem. Soc.* **121**, 1244, 1688, 2561 (1922).
64. A. G. WHITE, *J. Chem. Soc.* **125**, 2387 (1924); **127**, 48, 672 (1925).
65. W. JOST, *Explosions- u. Verbrennungsvorgänge in Gasen*, Berlin, 1939; W. JOST and H. O. CROFT, *Explosion and Combustion Processes in Gases*, McGraw-Hill, New York, 1946.
66. B. LEWIS and G. VON ELBE, *Combustion, Flames and Explosions in Gases*, Academic Press, New York, 1951.
67. V. N. KONDRATYEV, *Kinetika khimicheskikh gazovykh reaktsii*, Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskva, 1958.
68. A. S. SOKOLNIK, *Samovosplomenenye, plamya i detonatsia v gazakh*, Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskva, 1960.