

А. Н. Демидов

Введение в пиротехнику

Пиротехнические составы

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 355/359
ББК 68
А11

А11 **А. Н. Демидов**
Введение в пиротехнику: Пиротехнические составы / А. Н. Демидов – М.:
Книга по Требованию, 2024. – 90 с.

ISBN 978-5-458-53307-2

ISBN 978-5-458-53307-2

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

случае количество теплоты, поступающей для разложения, будет создавать различные степени нагревания вещества: медленное при малом поступлении теплоты и более быстрое—при большем количестве теплоты.

Пользуясь этой возможностью, можно создать любую скорость разложения окислителя, что весьма ценно для получения необходимого пиротехнического эффекта — быстрого или, наоборот, медленного горения состава.

Теплота, необходимая для разложения окислителя, находящегося в смеси с горючим, возникает при реакции соединения кислорода с горючим веществом. Химическая природа последнего обуславливает характер горения. Чем больше химического сродства у горючего с кислородом, тем легче возникает горение и тем энергичнее оно проходит. Поэтому, выбирая соответствующее горючее в зависимости от его химического сродства с кислородом и теплотворной способности, можно образовывать такие смеси окислителя с горючим, которые будут гореть с желаемым результатом по скорости горения, по газообразованию и по температуре процесса.

Наиболее подходящими для пиротехнических целей являются следующие окислители:

1. Нитраты калия, бария, стронция и свинца —



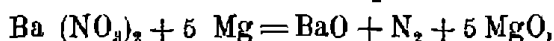
2. Хлораты калия и бария — KClO_3 и $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$.
3. Перхлораты калия и бария — KClO_4 и $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.
4. Перманганат калия — KMnO_4 .
5. Хромат и бихромат калия — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
6. Окислы металлов бария, марганца и свинца — BaO_2 , MnO_2 , PbO_2 и Pb_2O_3 .

Ниже приводится список окислителей с указанием содержания в них кислорода и реакцией взрывчатого разложения.

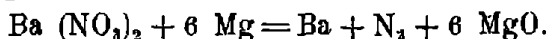
	Наименование окислителя	Процент со-	Процент со-	Реакция взрывчатого превращения
		держания кислорода	держания активного кислорода	
1	Нитрат калия — KNO_3	47,5	39,6	$4 \text{KNO}_3 = 2 \text{K}_2\text{O} + 2 \text{N}_2 + 5 \text{O}_2$ $\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 2 \text{O}_2$ $2 \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 = 2 \text{SrO} +$
	Перхлорат калия — KClO_4	46,2	46,2	
	Нитрат стронция — $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	45,4	37,8	

№ по пор.	Наименование окислителя	Процент со- держания кислорода	Процент со- держания кислорода	Реакция взрывчатого превращения
4	Перманганат калия — KMnO_4	40,5	25,3	$2 \text{N}_2 + 5 \text{O}_2$ $4 \text{KMnO}_4 = 2 \text{K}_2\text{O} +$ $4 \text{MnO} + 5 \text{O}_2$
5	Хлорат калия — KClO_3	39,2	39,2	$2 \text{KClO}_3 = 2 \text{KCl} + 3 \text{O}_2$
6	Перхлорат бария — $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	38,1	38,1	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 = \text{BaCl}_2 + 4 \text{O}_2$
7	Двуокись марганца — MnO_2	38,8	18,4	$2 \text{MnO}_2 = 2 \text{MnO} + \text{O}_2$
8	Нитрат бария — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	38,7	30,6	$2 \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = 2 \text{BaO} +$ $+ 2 \text{N}_2 + 5 \text{O}_2$
9	Хлорат бария — $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$	31,5	31,5	$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 = \text{BaCl}_2 + 3 \text{O}_2$
10	Нитрат свинца — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	29,0	24,2	$2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 2 \text{PbO} +$ $+ \text{N}_2 + 8 \text{O}_2$
11	Перекись бария — BaO_2	18,9	9,4	$2 \text{BaO}_2 = 2 \text{BaO} + \text{O}_2$
12	Двуокись свинца — PbO_2	13,4	6,7	$2 \text{PbO}_2 = 2 \text{PbO} + \text{O}_2$

Реакции разложения окислителей, приведенные в таблице, в присутствии высокотеплотворных веществ, как магний, алюминий и некоторые другие, будут иными. В этом случае эти вещества отнимут весь кислород окислителя и выделяют металл его в свободном состоянии, например, разложение смеси нитрата бария с порошком магния пойдет не по направлению



а по направлению



Восстановление BaO магнием не проходит на практике гладко, так как при этом сначала получается недоокись бария, Ba_2O , которая, в зависимости от температуры, обуславливает с магнием различные состояния равновесия:



но для расчетов пиротехнических смесей можно воспользоваться указанной выше реакцией.

Понимание действия пиротехнических смесей является результатом знания природы окислителя и горючего, употребляемых в данной смеси, а потому, рассматривая теорию образования составов, необходимо знать исходные материалы.

ОКИСЛИТЕЛИ

СОЛИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ (НИТРАТЫ)

Из многочисленных представителей этого рода солей употребляются главным образом только нитрат калия и нитрат бария; другие нитраты, ввиду их большой гигроскопичности или недостаточной химической стойкости в смеси с горючим, употребляются мало. Нитраты являются сильными окислителями. Отщепление же кислорода от нитратов является процессом эндотермическим. Этот процесс продолжается только в том случае, если в результате взаимодействия выделяющегося из окислителя кислорода с горючим, прибавленным к нитрату, одновременно возникает процесс, образующий столько тепла, что оно с избытком покрывает теплоту, потребляемую на разложение нитрата. По такой реакции происходит горение дымного (черного) пороха. Условия особенно благоприятны, когда в самой молекуле нитрата имеются составные части, вступающие в реакцию с подлежащим отщеплению кислородом. Такое сочетание наблюдается у нитрата аммония NH_4NO_3 , аммиак которого можно окислить кислородом нитрата, так что разложение этого нитрата в общем протекает экзотермично.

Поэтому нитрат аммония применяется широко в качестве взрывчатого вещества в смеси с окисляющимися веществами.

Способы получения окислителей здесь не рассматриваются, так как они имеются в любом учебнике химии, здесь же приводятся лишь свойства их, определяющие характерные особенности каждого.

Нитрат калия (калиевая селитра)

$$\text{KNO}_3 \cdot \text{M} = 101,1$$

Нитрат калия имеет вид кристаллического порошка, который состоит из безводных, бесцветных шестигранных призм, уд. вес — 2,1.

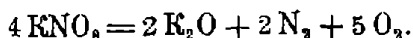
На воздухе он не изменяется. Имеет горьковатый вкус. При медленном выпаривании водного раствора кристаллы выделяются в виде ромбоэдров.

Растворимость в 100 вес. частях воды:

Температура	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	114°
KNO_3 (вес. частей)	13,3	21,1	31,2	44,5	64,0	88,0	111,0	139,0	172,0	206,0	247,0	327,4

В безводном спирте калиевая селитра не растворяется. Плавится при 339°, а при красном калении (400°) теряет кислород, превращаясь в нитрит: $2\text{KNO}_3 = 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$.

Брошенная на раскаленные угли селитра дает вспышку с пламенем, окрашенным в фиолетовый цвет. Варычатое разложение соли протекает по реакции:

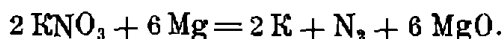


Для пиротехнических составов допускается нитрат калия только в чистом виде, не содержащий нерастворимых в воде примесей, особенно песка. Также не должно быть в нем кальциевых, натриевых и магниевых солей, делающих нитрат гигроскопичным. Серноокислых и хлористых солей допускается не более 0,03%.

По своей негигроскопичности и химической стойкости калиевая селитра заняла одно из первых мест среди окислителей, применяемых в пиротехнических составах. Селитра с горючими, по интенсивности горения, дает ряд разнообразнейших смесей, начиная со смесей, не горящих на воздухе при поджигании (с серой, сахаром, канифолью), и кончая смесями, сгорающими со вспышкой (с магнием, алюминием).

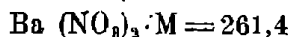
Смесь нитрата калия с древесным углем хорошо горит, образуя пламя, причем смеси, рассчитанные на неполное окисление (до CO), горят быстрее смесей, рассчитанных на полное сгорание (до CO₂). Большинство смесей мало чувствительно к горению, исключение состав-

ляют смеси с антимонием Sb_2S_3 , магнием Mg и алюминием Al . С порошком магния реакция разложения выражается уравнением:



Нитрат калия применяется главным образом в тройной смеси, называемой пороховой смесью (селитра, сера, уголь).

Нитрат бария (бариевая селитра)



По внешнему виду нитрат бария представляет собой бесцветные кристаллы в форме октаэдра, уд. вес—3,23. На воздухе он не изменяется. Имеет острый и горький вкус. В спирте нерастворим и почти не растворяется в крепкой азотной кислоте.

Растворимость в 100. вес. частях раствора:

Температура	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	120°
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. . . (вес. частей)	4,8	6,5	7,9	10,4	12,4	14,6	18,9	19,1	21,3	23,4	25,5	29,3

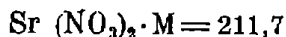
Плавится при 592° .

Взрывчатое разложение соли протекает по реакции:



Смеси нитрата бария с горючими по характеру горения аналогичны подобным смесям нитрата калия. Применяется нитрат бария в цветнопламенных, осветительных, трассирующих и других составах.

Нитрат стронция (азотиостронциевая соль)



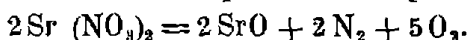
Нитрат стронция, подобно нитрату бария, представляет собой по внешнему виду бесцветные кристаллы в форме прозрачных октаэдров. Выделяются они при выпаривании водного раствора выше $31,3^\circ \text{C}$ без кристаллизационной воды, а при медленном испарении раствора ниже этой температуры — с $4 \text{H}_2\text{O}$.

На сухом воздухе водный нитрат теряет кристаллизационную воду, происходит выветривание кристаллов, а во влажном — сильно отсыревает. Уд. вес — 2,93. Температура плавления — 645° С.

Растворимость в 100 вес. частях раствора:

Температура	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	107,9°
Sr(NO ₃) ₂ . . . (вес. частей)	28,3	35,5	41,5	48,7	47,7	48,1	48,5	48,9	49,3	49,7	50,3	50,7

В спирте и в крепкой азотной кислоте не растворяется. Взрывчатое разложение протекает по реакции:



Двойная смесь с шеллаком сгорает медленно, почти без образования дыма, давая красное пламя; аналогичная смесь с нитратом бария сгорает также без дыма, но дает светлоселеное пламя.

Употребляется нитрат в составах красного огня. Цвет пламени сильно зависит от примесей, находящихся в нитрате, а потому нитрат применяется только в химически чистом виде.

Нитрат свинца (азотносвинцовая соль)

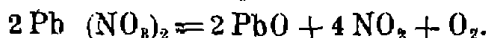


Из кислого раствора нитрат свинца кристаллизуется довольно большими прозрачными, безводными и бесцветными октаэдрами, а из среднего раствора — непрозрачными, белыми и небольшими кристалликами. На вкус — сладковатый, вязущий. Ядовит. Уд. вес — 4,41.

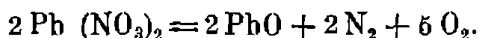
В спирте и в крепкой азотной кислоте нерастворим. Растворимость в 100 вес. частях воды:

Температура	0°	10°	20°	30°	40°	50°	70°	100°
Pb(NO ₃) ₂ . . . (вес. частей)	38,7	48,3	56,4	65,5	75,2	85,1	105,8	138,9

При накаливании выше 200° нитрат свинца распадается на окись свинца, двуокись азота и кислород:



Нитрат свинца, брошенный на раскаленные угли, слабо вспыхивает; то же происходит при растирании его с серой. Взрывчатое разложение соли протекает по реакции:



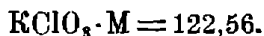
На воздухе нитрат не отсыревает. При нагревании с сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ выделяется закись азота N_2O .

Употребление его ограничивается такими составами, которые при горении дают много мелких и красивых искр.

Соли хлорноватой и хлорной кислот (хлораты и перхлораты)

Из солей хлорноватой кислоты-наиболее изучено применение только солей калия и бария. Они являются трудно заменимыми окислителями при образовании цветных пламенных составов, так как наиболее яркие окраски пламени получаются при употреблении хлоратов. Смеси горючих веществ с хлоратами являются весьма чувствительными к механическим воздействиям. При небольших сравнительно ударах или при трении эти смеси загораются и даже взрываются. Поэтому они и называются смесями ударными и фрикционными, или терочными. Помимо высокой чувствительности к механическим воздействиям хлоратных смесей, сами хлораты весьма чувствительны к примесям кислого характера. Присутствие даже следов кислоты вызывает разложение их. И при наличии хлората, в виде смеси с каким-либо горючим, начавшееся разложение кончается самовозгоранием этой смеси. Вот почему работа с хлоратами требует большого внимания и осторожности в обращении с ними во избежание взрыва или воспламенения.

Хлорат калия (хлорноватокалиевая соль, бертолетова соль)



По внешнему виду хлорат калия представляет собой бесцветные, безводные, прозрачные листовидные кристаллы. Уд. вес кристаллов—2,84. Горьковато-соленый на вкус. Негигроскопичен и на воздухе не изменяется.

Растворимость в 100 вес. частях воды:

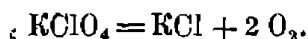
Температура	0°	15°	35°	50°	75°	101,8°
KClO ₃ (вес частей)	3,3	6,0	12,0	19,0	38,0	60,0

В безводном спирте почти не растворяется (100 частей спирта при 15° С растворяют 0,833 г). При нагревании до 357° С плавится (не разлагаясь).

Дальнейшее повышение температуры влечет уже разложение соли, начинающееся при 364° С. Расплавленная соль пенится, выделяя кислород, и около $\frac{2}{3}$ ее превращается в хлорно-калиевую соль и хлористый калий:

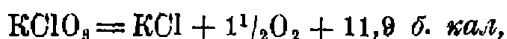


При нагревании же выше 400° соль полностью разлагается на хлористый калий и кислород:



При нагревании бертолетовой соли в присутствии катализаторов (CuO, MnO₂, PbO₂ или Fe₂O₃) разложение ее протекает при более низкой температуре (ниже точки плавления) спокойно. При разложении выделяется незначительное количество хлора.

Разложение хлората калия сопровождается значительным выделением теплоты:



что характеризует хлорат как вещество взрывчатое. В чистом виде бертолетова соль весьма устойчива, зато смеси ее с углем, серой, фосфором и порошкообразными металлами (алюминием, магнием, сурьмой, цинком и др.), а также со многими сернистыми соединениями металлов (например, Sb₂S₃, As₂S₃, As₂S₅, Cu₂S), обладают очень большой чувствительностью к механическим воздействиям.

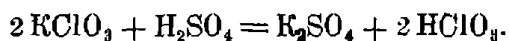
От удара или трения эти смеси дают вспышку или взрыв.

От искры они легко загораются, и некоторые смеси сгорают чрезвычайно быстро. Этим свойством отличаются смеси хлората с порошкообразными и сернистыми металлами.

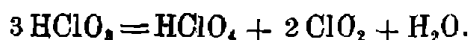
При растирании самых незначительных количеств таких смесей в фарфоровой ступке слышен треск, а иногда происходит взрыв.

Смеси хлората калия с органическими горючими веществами имеют такие же свойства. Некоторые из них, например, смесь хлората с сахаром легко загорается от капли серной кислоты H_2SO_4 .

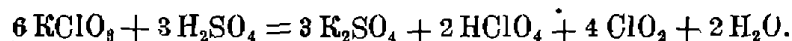
Крепкая серная кислота, приведенная в соприкосновение с хлоратом, разлагает его, выделяя свободную хлорноватую кислоту, которая сейчас же разлагается с образованием двуокиси хлора ClO_2 , так как в свободном состоянии при обычных условиях HClO_4 существовать не может:



В концентрированном состоянии HClO_4 распадается:



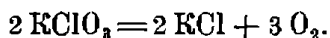
В конечном результате действие серной кислоты на хлорат калия можно выразить следующим уравнением:



Двуокись хлора — газ темножелтого цвета — имеет острый запах, похожий на запах хлора. Этот газ легко взрывается при нагревании и от соприкосновения с органическими веществами. В случае действия капли серной кислоты на смесь бертолетовой соли с сахаром выделяющаяся двуокись хлора (ClO_2) от соприкосновения с сахаром мгновенно разлагается на хлор и кислород, которые в момент выделения, являясь энергичнейшими окислителями, окисляют сахар, загорающийся от выделяющейся при этом теплоты.

Другие кислоты действуют аналогично серной, но не так энергично, как последняя. Поэтому кислотность в смесях с KClO_3 служит причиной их самовозгорания и ни в коем случае не допускается.

Взрывчатое разложение соли протекает по реакции:



По легкости разложения и большому количеству активного кислорода KClO_3 занимает одно из первых мест в ряду окислителей, применяемых в пламенных цветных составах.

При обращении с хлоратом, особенно приготовляя с ним смеси, следует соблюдать особую осторожность. Растирание KClO_3 с каким-либо горючим веществом в ступках абсолютно недопустимо.

Для приготовления составов хлорат применяется только в химически чистом виде, потому что малейшее загрязнение его органическими веществами, например пылью, при работе может дать весьма тяжелые по своим последствиям взрывы.

Хлорат бария (хлорноватобариевая соль)

$$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{M} = 304,3$$

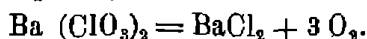
По внешнему виду хлорат бария представляет собой кристаллический порошок белого цвета, по вкусу напоминающий бертолетову соль. Кристаллы имеют призматическую форму, негигроскопичны.

Растворимость в 100 вес. частях раствора:

Температура	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	99,1°	104,6°
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ (вес. частей)	14,48	17,52	20,83	22,75	24,5	28,84	28,8	30,1	31,46	32,75	33,84	34,5

В безводном спирте нерастворим.

При нагревании до 300—310°С начинает разлагаться и при более высокой температуре взрывается. Свойства хлората бария подобны свойствам бертолетовой соли, и потому при работе с ним нужно принимать те же меры предосторожности. Взрывчатое разложение соли характеризуется реакцией:



Основные смеси с этим окислителем горят хорошим зеленым пламенем.

Перхлорат калия (хлориокалиевая соль)

$$\text{KClO}_4 \cdot \text{M} = 138,56$$

Белый, очень мелкий кристаллический порошок. Уд. вес кристаллов — 2,54. Негигроскопичен, плавится при 610°С и заметно распадается при 420°С.