

政治大學圖書館



A213004

法 驗 實 備 製 藥 炸

著 者 掄 昭 會

版 出 館 譯 編 立 國
行 印 館 書 印 務 商

藏 典 館 圖 書 大 學 政 治 立 國
化 數 館 圖 家 國 由

520
法 驗 實 備 製 藥 炸

國立北京大學化學系主任

曾 昭 掄 著



國 立 編 譯 館

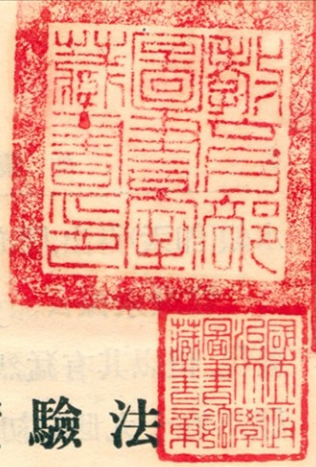
213004

目 錄

實驗一	雷酸汞之製備法.....	1
實驗二	黑藥之製備法.....	9
實驗三	硝化纖維素之製備法.....	14
實驗四	硝基胍之製備法.....	30
實驗五	苦味酸及苦味酸鉍之製備法.....	35
實驗六	硝化甘油及代拉買特之製備法.....	44
實驗七	三硝基甲苯之製備法.....	52
實驗八	特屈如之製備法.....	58
實驗九	硝酸鉍炸藥之製備法.....	61

665.1
509

663.7
509



炸藥製備實驗法

實驗一 雷酸汞之製備法

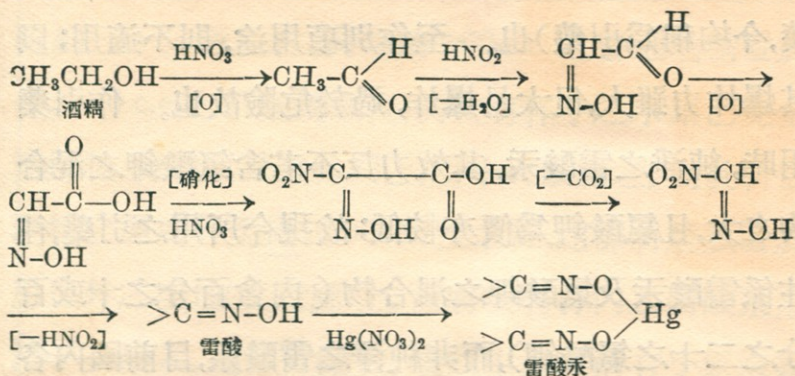
討論：

現今工業上及軍事上所用之引藥(primary explosive or initiator),大都均係雷酸汞(mercury fulminate)或此物與他物之混合物,故雷酸汞(簡稱雷汞)一物,在引藥中實佔絕對重要之地位;而引藥又為運用炸藥時所必需,故是物尤有應特別注意之必要。雷酸汞極易爆炸,且其炸力亦極大;雷酸一名詞,即自此來,取其聲似雷也。目前在軍事上所用之炸藥中,惟雷酸汞幾為白色,故在我國兵工廠中俗稱為白藥。以其係從

水銀(即汞)得出,間亦有稱之爲水銀藥者。

雷酸汞據云係英人河渥 (Howard) 氏於 1799 年發現,但以其有猛烈爆炸之性質,其研究一時殊感困難。在十九世紀初年,李必虛 (Liebig), 蓋路賽 (Gay Lussac), 阜婁 (Wöhler), 倍隨留斯 (Berzelius) 等各大化學家,對於此物及他種雷酸鹽之成分及性質,有相當之詳確研究,內中以李, 蓋二氏於 1823 年分析雷酸銀之工作,在化學史上占重要之位置。至雷酸汞在炸藥業上之應用,則始於 1815 年。在此時有一英國製槍匠,用之製成撞帽(percussion caps),而用此項撞帽替代老式之火石機(flint locks)以作點燃炸藥之用,此項發明之重要性,不久爲一般所公認;故在 1815 年後數年間,撞帽製造多有改良,迄 1830 年左右已達相當之完善,而雷酸汞之應用亦甚普遍矣。

自製法上言之,雷酸汞係自汞,硝酸,及酒精之反應而得;其所經過之反應頗爲複雜。據斐倫 (Wieland) 氏之推測,其反應機構(mechanism of reaction)大致如下:



此項反應機構雖如此複雜，但是物之製備手續則殊單簡；祇須將汞溶於濃硝酸內，而後將所成溶液傾入酒精內，即可得雷酸汞沈澱析出。製此物所用之硝酸應用普通商業上所售之濃硝酸而不宜用完全純淨之硝酸，因如所用硝酸過於純淨，有時反不能起作用也。

雷酸汞之製造至為危險，故即在工業上，現亦多分批小量製造（每次製成一仟克以下），以備萬一發生危險時，其損害之程度，不致過大；在實驗室中製此物之時，尤應注意祇作小量之製備。

雷酸汞之用途，純在作引藥之用，因其遇火或相當之撞擊，均易爆炸，而其爆炸之影響，可引起在其四周之他種較難爆炸之炸藥之爆炸（有是項功效之炸

藥,今均稱爲引藥)也。至作別項用途,則不適用;以其爆炸力雖大,但太易爆炸,過於危險故也。作引藥用時,純淨之雷酸汞,其效力反不若含氯酸鉀之混合物之大,且氯酸鉀爲價亦較低;故現今所用之引藥,往往係雷酸汞及氯酸鉀之混合物(內含百分之十或百分之二十之氯酸鉀),而非純淨之雷酸汞,目前國內各兵工廠通行之習慣,子彈底火爲雷酸汞,氯酸鉀及三硫化二銻之混合物。飛機炸彈與手榴彈之引信雷管,則爲純粹雷酸汞。昔時軍事上亦曾有用三硫化二銻氯酸鉀及硫黃之混合物(或其他相類之混合物)以代雷酸汞引藥者,但以其效果不甚滿意,今已不復用之。歐戰以還,三氮化鉛(lead azide)之應用漸廣,雷酸汞一部分之地位,已爲所取代焉。

製法手續:^①

將水銀20克置於一250 c.c.玻璃杯內,加140 c.c.比重1.42之普通濃硝酸(commercial concentrated nitric acid),任水銀自行溶解,以完全溶解爲度(此項手續需

① 參觀附錄

時約三十分鐘左右),同時將 160 c.c. 之普通酒精置於一 2000 c.c. 之平底燒瓶內,俟玻璃杯中之水銀已完全溶解後,將燒瓶置鐵絲網上,用小火微溫之,使其所含酒精之溫度昇至攝氏 30-35 度之間,隨即將燒瓶置於房屋外之空地(或走廊)上,而將玻璃杯內之硝酸汞溶液一次傾入,逾數分鐘後,燒瓶中溶液漸有小氣泡發出。再逾十分鐘左右,此溶液即將自動沸滾,並發生大量有特別臭味之白煙。在此時期,反應極為激烈,萬不可亂動之。俟其發出之煙由白轉黃後(約需二十分鐘左右),再將 20 c.c. 之酒精傾入瓶內。設此時又發白煙,則俟其轉黃後,再加 10 c.c. 之酒精。(在最後一次加酒精時,應無復白煙發出;倘仍有之,則須繼續分批加少量之酒精,迄其不復發白煙為止。)

反應完後,任起反應之混合物自行冷至尋常溫度,然後將其上面之溶液傾瀉之(傾瀉之溶液,任其經過一上置濾紙^①之四寸漏斗),再將瓶中之沈澱輕輕拍

① 在工廠方面,現多用薄白紡綢代替濾紙。

出而濾之。濾完後將此沈澱用蒸溜水沖洗^①約十餘次，迄其濾液對藍色試紙不復示酸性爲止。此時在濾紙上之沈澱，應作淺灰色或極淺之黃色（純淨之雷酸汞爲無色之物，惟用此法製成之產品，多含少量之汞，故作淺灰色。）而成針狀之結晶體（在顯微鏡下觀察之，最易明瞭）。此沈澱即係雷酸汞。

用此法所得之產物，在其尚濕時，將其包於一塊稀布內，用手指榨乾之；^②然後將其置於一小瓷皿（porcelain dish）內，加 6 c.c. 之氯酸鉀粉，並以少量之 1% 阿拉伯樹膠（gum arabic）溶液濕之，而用一玻璃刮（spatula）調和之。和好後再將混合物置於一塊稀布內，用手指榨乾之。所得產品用手指將其敷於一鐵絲網上，輕敲之，使其墜出而成粒形（granules），然後將其置於一實驗檯之櫃內，任其自行乾燥，即得雷酸汞與氯酸鉀之混合物。

產品性質試驗：

- ① 清水洗滌時，可用橡皮管輕輕攪拌之，不致有危險。
- ② 在工廠方面多以吸水紙代替稀布，較易使雷酸汞乾燥也。

將上法所得之雷酸汞與氯酸鉀之混合物約 0.2 克，置於一中國紙所製之信封內，使此項混合物聚於一角；然後將信封置於房內之一隅（附近須無他物）而將信封之未含此混合物之一角用火柴點燃之。當火燃及此混合物時，即起爆炸而發出一極大之響聲。

注意：

（一）雷酸汞為極易爆發之物（在乾燥狀況下尤甚），故屬異常危險。此實驗非有經驗者或有素有經驗之人在旁指導，切勿輕於嘗試，以免發生意外。

（二）為避免意外起見，此實驗切勿於室內行之。

（三）當此反應進行時所發出之白煙，含有毒性，切勿吸入。

（四）雷酸汞或其混合物，須令其自行乾燥，切不可烘乾，其乾燥之手續，須在水泥地之房內行之，以免其因受震動而爆發；並須置於一櫃內以免他物落於其上，且須特別標識之。

（五）如作此實驗時，反應不自行起首進行，可

加少許之發煙硝酸而輕搖之，以令其發生反應。

(六) 作此實驗時，第二，三次所加酒精不可太多；否則其所成之產品將含較多之汞以作雜質，或且含硝酸汞。

(七) 製成之雷酸汞，如不需用時，應將其浸於水內，以免發生危險。如欲將其毀滅，可將其浸於20%鹽酸內；過數日後，是物即完全毀滅，無復危險。

實驗二 黑藥之製備法

討論：

黑藥(black powder)一物，自歷史上眼光觀之，占有特殊之地位。新式炸藥之歷史，自一般言之，迄今不過七十餘年，而黑藥之應用，則至少有六百年之歷史，甚或有千餘年。且新式之用途，每種多僅限於一二方面；而黑藥一物，在一時期中，曾以之充近代炸藥各種用途之用。故自此方面言之，黑藥之重要，實遠非其他各種炸藥可比。

自化學上言之，黑藥為硝酸鉀，木炭，及硫磺三物之混合物；以其混合物作黑色，故得“黑藥”之名。在混合物中硝酸鉀，木炭，及硫磺三物之比例，今所用者為75：15：10。是項比例，大致係多年之經驗，發現其為最適宜之比例；在兩百年之前，世界各國所製之黑藥，即大都均已採取此項比例矣。以其為簡單之機械式混合物，且所用之原料，均係天然產物或易於用

人工製造，故此項炸藥之發現及應用，遠較其他各種爲早。

硝酸鉀爲一天然存在之物，在產此物之區域，可自地面刮取之；我國產硝酸鉀以冀，魯，豫，川，粵各省較多。故是物在數千年前人類早已知之，但其混合物之應用則爲時較遲。據西文書籍中之記載，在西曆第八世紀中格拉客斯(Marcus Graecus)所著之書中，曾提及“希臘火”(Greek fire)^①一物；自今觀之，是物似卽爲一種類似黑藥之硝酸鉀之混合物，但其用途似非作爆炸或發射彈子之用而係僅以之燒敵人。英人培肯(Roger Bacon)在1250年左右所著之書中，復以暗語提及是類混合物之配合。迄1325年摩爾(Moors)民族在西班牙與歐洲人作戰，利用此項炸藥以作發射之用，其物乃傳入歐洲，在此時左右，槍礮亦始在歐洲發明，二者相輔，其效大著。故至1350年左右，槍礮及

① “希臘火”係在西曆紀元後六百六十年，爲卡林里可斯(Kallinikos)所發明；但卡氏之法，係以石油，松香，瀝青，硫磺，及生石灰混和而成之，不用硝酸鉀。

黑藥之應用，在歐洲亦頗為普遍；1372年起，較大規模之製造即已開始。（在我國黑藥及礮之施用，始於南宋之末；其時亦在西曆十四世紀之初，與黑藥傳入歐洲之時先後不久。）十六世紀中，歐洲已有大規模之黑藥工廠。至1800—1860年之間，此項工業乃達其全盛時代。天然之硝酸鉀遠不敷用，不得不以人造之物補充。

黑藥最初之用途，係以之射出槍子或礮彈，故為一種發射藥(propellant)。迨後因開礦之需要，以之作轟裂藥(blaster)。再後以實心礮彈効力不足，將其挖空而實以黑藥，故黑藥又兼爆裂藥(burster)之用。同時以在十九世紀以前，雷酸汞尚未用作引藥，故一部份之黑藥實有引藥之功效。至作引線(fuse)之用，則此物亦有頗長之歷史；但近世安全引線(safety fuse)之發明，則當歸功於1831年畢克福(Bickford)之工作。以此各種用途之增加及用量之繼續增多，黑藥工業在十九世紀中葉以前發展之迅速，自為意料中之事。雖然，此業盛極而衰。1860至1870年之間，以諾貝

爾(Nobel)氏所發明之代拉買特(dynamite)之應用,黑藥在開礦時作轟裂藥用之用途,即大部份爲其所奪。1885年左右,硝化纖維素之製造方法及應用問題,既全告解決,乃悉取黑藥之作發射藥用之用途而代之。至1890年以後,以苦味酸及“三硝基甲苯”等新式爆裂藥之應用,黑藥昔日在軍事上之用途,於是一落千丈。至於今日,黑藥工業,遠不若1860年前之盛,但仍未消滅,且在將來亦不致消滅,以其在各種引線及榴霰彈(sharpenel)內之應用,現尚無他種適當之炸藥可以代之也。

製法手續:

將木炭約50克,在一鐵臼內,研成粉末,用一銅篩篩出。另將硝酸鉀約100克在一瓷臼內,磨成粉而篩之。取篩出之木炭粉10克及篩出之硝酸鉀40克,在一瓷臼內磨之;同時將其混和勻淨。在另一潔淨瓷臼內,將木炭粉5克及硫磺粉5克磨之而和勻之;在第一瓷臼內,將硝酸鉀粉35克及硫磺粉5克磨之而和勻之。和好後,將三瓷臼內之混和物,均傾入同一瓷皿

內，加水濕之，然後用一玻璃刮(spatula)將其細細和勻。和勻後，再將其壓成一餅，置於實驗檯之櫃內，任其自乾，即得黑藥。

產品性質試驗：

取已乾之黑藥少許置地上，以火柴點燃之，即得殊速之燃燒；燃燒後遺有不少之灰。

注意：

乾的黑藥爲極易著火之物；且經激烈之震動或磨擦，亦易爆發，應特別注意。製備時切忌將硝酸鉀，木炭，及硫磺三物在乾燥狀況下同磨，否則必有爆發之險。最後弄乾時，亦須在低溫度(攝氏40-50度左右)下行之；故在實驗室中，除有特別設備者外，祇可任其在空氣中自乾。

實驗三 硝化纖維素之製備法

討論：

現今所用發射藥(propellant)，大都全為硝化纖維素(nitrocellulose)或此物與硝化甘油(nitroglycerine)之混合物，故硝化纖維素一物，在發射藥中占絕對重要之位置。硝化纖維素，係從纖維素(cellulose)之硝化而得，故名。製此物所用之纖維素，尋常係以棉花充之，故俗稱此物為硝化棉。所謂硝化棉，在輕鬆狀況下，外表極似棉花，但極易着火，而燃燒極速，故亦有稱之為火棉者。但除棉花外，他種纖維素(例如從木料中取出者)亦可以同樣方法硝化，而得性質相似之物體；且木料纖維素之硝化，將來或有在炸藥工業上占重要位置之希望。故用“硝化纖維素”一名詞，以譯 nitro-cellulose，似最為妥當。

硝化纖維素，係瑞士巴色(Basel)大學化學教授順班(Schönbein)氏，於西曆1845至1846年之間發明。先

是在1838年，法國化學家白老茲(Pelouze)曾研究硝酸在數種纖維素(紙，棉花，亞麻布)上之反應；然順班為最初用硫酸與硝酸之混合物以硝化棉花者，且亦為試用硝化纖維素以為發射藥及開礦用之轟裂藥者之第一人，故今多視順班為硝化纖維素之發明者。順班關於硝化棉花之發現，係於1846年五月七日宣佈。同年八月，德國弗蘭克華(Frankfort-on-Main)大學教授波特格(Böttger)氏，亦獨立的有同樣之發現。順班發現硝化纖維素後，即知其^在炸藥工業上之重要。故將其製法嚴守祕密，而極力設法將此法賣與各國政府。及聞波氏之發現，順氏乃與之訂約，同守祕密，共享利益。此項消息，引起他人之注意，亦有試製之而成功者。然順氏以在此方面資格較老，比較得有成功。

1846年秋，順班至英國，將其所製之硝化纖維素在小槍內及在礦山表演，得極良好之結果。同年順氏假名推勒(John Taylor)，在英國取得此法之專利，並與哈爾公司(John Hall and Sons)訂立契約，在此公司之華發山(Faversham)地方之炸藥廠製造此物，每年以

所得淨利之三分之一歸順氏，至少以一千磅爲度，順氏此時，興高彩烈，殊不知此物之製造與應用，其困難實有意想不到者。哈爾公司之廠，製此物未滿一年，在1847年七月十四日，即有一次爆炸，結果除全廠被毀外，並死二十一人，因此該公司拒絕再造此物。同時法國亦在試造此物，然次年(1848年)在芬生(Vincennes)及蒲設(Bouchet)二處工廠，各有一度之猛裂爆炸，因而停工。此後約十五年間，英法二國，無有複製此物者。

此項初期試驗之失敗，其主要原因，爲產物內含之酸及其他雜質，未曾洗盡，而此項雜質，對於硝化纖維素之分解，有增進之功效；因之產品常有自動燃燒之險，另一困難，當時雖未覺之，隨後即成問題者，則經硝化之棉花，在輕鬆狀況下，其爆炸速力(velocity of detonation)甚大，用之以爲發射藥，往往不得發射之功效而反將槍身或礮身炸開。以此兩種阻礙，硝化纖維素，自其發明後，約二十年，其作爆裂藥之應用，始得實行。幾四十年，其作發射藥之應用，始得完全成功。

順班在英國失敗後，即將其法獻於日耳曼聯盟 (Deutscher Bund)，求其以100,000德國銀圓(Thalers)買之，聯盟對此，乃指定一委員會審查之；此委員中有李必虛 (Liebig) 及奧國礮隊中之倫克男爵 (Baron von Lenk)。此委員會爲此事審查數年，至1852年乃決議謂硝化棉花(gun cotton)代價太高，且爲不穩定，而無確定之力量之物，故拒絕買順氏之法，此項決議，半含政治意味。奧國以倫克之慫恿，旋即以30,000鼓登 (Gulden)買得此祕法。

1852年，奧皇指定一委員會以研究硝化棉花在軍事上之應用，此委員會間常開會，至1865年始宣告解散。倫克爲此委員中之最活動者。倫氏前在日耳曼聯盟之委員會任職，已對硝化纖維素有相當之研究，至此更加努力。在1852年左右，將順班之法，加以改良。(順氏將產物製成後，僅以水洗之，使其沖洗之水無復酸性爲止；倫氏則將其沖洗三星期，再用稀薄的氫氧化鉀溶液煮十五分鐘，然後重用清水沖洗數日，將所得之物以水玻璃浸透而後乾之；經此手續，產

物內之雜質，得較完全之屏除，因而產物較為穩定，不如順氏產物之易於自動爆炸。)1853年，在奧國希而吞堡(Hirtensburg)地方，有一炸藥廠設立，專用倫氏改良法製造硝化纖維素。同時倫氏製成礮彈多枚，試用其硝化纖維素以為發射藥，此項試驗，結果不甚優良，以礮身經此猛烈之爆炸，受損太大也。然幸當時未出大危險，故在奧國礮隊中仍繼續試驗。1860年，倫克改用青銅礮身，同時不僅用硝化纖維素以作發射藥，並將其實於礮彈內以作爆裂藥。青銅礮雖較當時所用之鐵礮為佳，然經此項試驗，礮身仍常爆裂。1863年七月二十日，希而吞堡之藥庫爆炸，因此奧國政府決定不再用硝化纖維素以作軍事上用之發射藥，而倫克亦自此得自由的告他國政府以製此物之法。1865年十月十一日，斯丹福希(Steinfelder Heath, 在奧京維也納附近)之藥庫又復爆炸，於是奧國政府乃正式的禁止此物之製造。

觀上可見硝化纖維素，在初發明時，雖視為極有希望之炸藥，頗引起一時之熱心，然以困難叢生，遂遭

唾棄，其間雖以順班及倫克前後之熱心及毅力，與奧國政府之扶助，得以繼續研究及試驗約二十年，終以危險過大而宣告失敗。雖然，失敗者乃成功之母，在1865年，硝化纖維素之應用，自一般人觀之，似已絕望，然其生機，即在此時左右漸次發展。

在技術上言之，倫克之改良，為將硝化纖維素製造時所得之雜質，作較完全之屏除，然仍未能將其完全去卻，故其自動爆炸之險，仍未得全免。此項目的之達到，乃英國陸軍部化學家愛培(Frederick Abel)之功。倫克在奧國試驗不佳時，即思在他國繼續試驗。在1863年左右，倫氏將其法告法皇拿破崙第三，因之法國亦再來研究此物。1864年倫氏將其法在美國取得專利。1862及1863年倫氏假名勒非(Revy)，將其提淨法在英國取得專利。1863年，普倫梯司公司(Messrs. Prentice and Co.)在司頓馬克特(Stone Market)地方用此法製造硝化纖維素，然旋即有一次爆炸。在此時左右，在愛培之指導下，英國陸軍部在其瓦吞阿比(Waltham Abbey)之皇家槍藥廠(Royal Gunpowder Fac-

tory), 試以小規模製造此物, 以此機會, 愛培乃得將硝化纖維素製造之手續細加研究。1865年, 愛氏將其改良法, 取得專利; 1866至1867年, 將其研究改良之結果發表。愛氏之改良, 為將製成之粗糙硝化纖維素, 用製紙漿(paper pulp)之機器將其磨成細粉, 經此手續後, 產物內含之雜質, 不難完全去除, 因之硝化纖維素之製造及儲藏, 無復重大危險。同時經磨粉後, 愛氏將其壓成塊狀, 其燃燒較慢, 用之於礮內, 其爆炸之猛烈較減。然就此最後一點而言, 雖此產物較倫氏法所製者為妥, 然仍過於猛烈, 常將礮身毀壞, 而用之射擊亦不準確。此問題之解決, 乃有待於變膠法(colloidization)之發明。

硝化纖維素之能應用而無大危險, 始於1865年之碩茲(Schultz)藥。此藥為普魯士礮隊內碩茲少校(Major Schultz)所發明。碩氏將木質洗淨, 蒸煮, 漂白後, 將其硝化而用倫克法提淨之。此項粒狀之產物, 碩氏將其加硝酸鉀(或硝酸鉀與硝酸銀之混合物)浸和之。此種混合物, 在霰彈槍(shot gun)內用之無礙,

在來福槍內則其燃燒時爆炸仍屬太烈，不能適用。碩氏之發明，其在奧國之專利，爲一活克門公司 (Volkmann's K. K. Priv. Collodinfabriks Gesellschaft, H. Pernice and Co.)所買得。活克門復將碩氏之法加以改良，利用硝化纖維素在酒精及乙醚(ether)混合物內之溶解性，將其加此混和溶劑，使其局部變成膠狀，俾藥之燃燒，再行減慢，此乃變膠法之雛形也。活克門將此法，於1870及1871年取得專利；1872至1875年，實行製造此項改良的碩茲藥，稱之爲可羅丁 (collodin)。1875年，奧國政府，以此項製造，與其國家炸藥專賣有礙，勒令該公司停止。

1869年在英國愛渥斯 (Eyeworth, In the New Forest)地方，亦有一廠設立，製造碩茲藥。此藥以其無烟，且反衝力(recoil)較小，獵人多喜用之；至1881年左右，其在打獵上之用，已極普遍。1883年，碩氏本人亦與活茲 (Voltz)及利希頓伯格 (Lichtenberger)組織一工廠，在德國且姆斯達 (Hesse-Darmstadt)地方，製造此藥。

硝化纖維素發射藥在1882年又有一進步，即爲E.C. 藥(E.C. powder, 因其爲英國炸藥公司(Explosive Company)所發明故名)之發明。此項進步，爲將硝化棉花加硝酸鉀，硝酸銀，顏料及少量他種有機物，用酒精及乙醚之混和溶劑，將其局部變膠，使成粒狀。然此藥用之於來福槍，仍感燃燒太快。因此，必須將其原來之構造完全毀去(即將其完全變膠)，然後將其壓成適當大小之塊粒，以節制其燃燒之速度。此項結果，迄1884年法國工程師維而依(Vieille)乃始得之。

維而依將硝化棉花(不加硝酸鉀等)加酒精及乙醚在一搓捏機(kneading machine)內和勻，乃將其滾成薄片，再將其切成小塊而乾之，維氏因係受法國政府之托，研究此物，故名其產品爲蒲氏藥(Poudre B.)以紀念蒲郎將軍(General Boulanger)。維氏得此結果後，硝化纖維素在發射藥上之應用始得完全成功；法國政府旋即採用之，以作軍事上用之發射藥，並將其製法，嚴守祕密，然他國以亟起研究，不久仍能發明，或學得製造此藥之法。1889年，德國採用一種經過變膠手

續的硝化纖維素以作發射藥。1899年，美國亦正式採取硝化纖維素無煙藥以代黑藥爲發射藥。其他俄，意等國，亦均作同樣之處置。

在此時左右，硝化甘油及硝化纖維素的混合物之用爲發射藥，亦復開始。1888年，諾貝爾(Nobel，即代拉買特之發明者)將低氮量之硝化纖維素，加硝化甘油使其變膠，得出一種炸藥，稱之爲巴勒斯泰特(ballistite)。同年，英國政府之委員主張採用卡帶特(cordite，即高氮量之硝化纖維素，硝化甘油，及凡士林之混合物，在丙酮(acetone)內使其變膠)以作軍事上用之發射藥。奧匈帝國於1893年亦採用與卡帶特成分相似之發射藥。故至十九世紀末年，全世界幾均已捨黑藥，而取硝化纖維素或其與硝化甘油之混合物，以作軍事上用之發射藥；此時距維而依之發明不過十餘年，其發展誠可謂迅速，蓋因硝化纖維素燃燒時既無煙，且發射力復較黑藥爲大，利弊大相懸殊也。

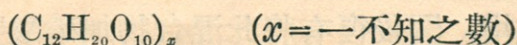
硝化纖維素作轟裂藥之成功，較其作發射藥爲早。1865年愛培改良硝化纖維素提淨法後，始有人

利用之，以作轟裂(blasting)之用。1868年，愛培之助手勃郎(E. A. Brown)氏發現在乾燥壓緊狀況下之硝化纖維素，可以雷酸汞引發之，得極猛烈之爆炸。因之此物作轟裂藥之用途大增。1872年，勃郎又發現小量之乾的硝化纖維素，經用雷酸汞引爆後，可有引起大量之濕的硝化纖維素爆炸之功效。濕的硝化纖維素殊為穩定，運送及儲藏時均不易發生危險。因此此物即被採取在地雷，水雷，魚雷艇等內用之，以作軍事上用之爆裂藥，其用途乃又復大增。迄今仍有用之以作此用者，但最近已多被“三硝基甲苯”及其他高炸藥所代矣。1875年，諾貝爾發明將硝化甘油(約91%)及硝化纖維素(約8%)相和，成一膠狀之物，名為膠狀轟裂藥(blasting gelatin)。此物有極大之炸力，且不過於危險，故為極佳之轟裂藥；開礦及開隧道時用以轟堅石，尤特為適宜。1878年，即有人在英國，開始製造此物，諾氏本人在1880年亦在其工廠內開始製之。此後製法，經過改良，至1887年，其製造方面，始得完善，以其用時之方便，及其炸力之大，自此日起，其

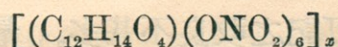
需要乃激增。嗣後復有將此混合物加硝酸鹽及木屑等，製成膠狀代拉買特(gelatin dynamite)以作轟裂藥者。

自 1890 年以後，硝化纖維素，以其需要數量之日增，其工業日趨發達。但其製造上之技術，在此時已堪稱美滿，故其可記之改良不甚多。最要之進步，為用機器行硝化之手續，以代昔時之分罐法(pot system)，及穩定劑(stabilizer, 例如二苯胺)之加入。1905 年，羅伯森(Robertson)發現將硝化纖維素提淨時，第一步先將粗糙產物用含酸之水煮之，然後將其磨粉，而後用鹼性水及清水煮之，可得更完全之提淨。此法不久即被工廠採用。歐戰之時，以硝化纖維素需要之大，原料竟告恐慌。各國政府，多試驗利用他種纖維素以代棉花為硝化之原料。在德國方面，據云且實曾用木料以代棉花，而從之以製軍事上用之硝化纖維素焉。

以上所言，皆指硝化纖維素工業發達之歷史，今再略言其化學。纖維素之成分，可以下列之分子式代表之：



在此式中，據今所知，每十二個碳原子上共聯有六個羥基(-OH group)，此六羥基，據理論上言之，應均可經硝化之手續而以 $-ONO_2$ 基代之。故纖維素設經完全硝化，其分子式應為：



此物內應含有氮元素 14.14%，含氮量如此高之硝化纖維素，今尙未能得之。現今作發射藥內所用之硝化纖維素，其氮量在礮藥大致為 $12.6 \pm 1\%$ ，槍藥則有多至 13% 者，製膠狀轟裂藥所用者，則含氮約 12-12.5%。故商業上所用之硝化纖維素，實非一單純之化合物，而大約為數種纖維素硝酸酯之混合物。至其硝化之程度(以含氮量之高低為標準)，則視製造時所用混合酸(mixed acids)之成分，起反應時之溫度，反應時間之長久，及所用混合酸與棉花重量之比例而定。其反應不能以固定之方程式代表之，製造時應用何種情況(混合酸成分，溫度等等)須視其欲得何種產物而定。

自製造上言之，製發射藥用之硝化纖維素，須經

過硝化, 沖洗, 蒸煮 (poaching), 磨粉, 漂洗, 酒精去水 (dehydration by alcohol), 變膠, 壓片, 切塊, 上光 (glazing) 等等手續。惟在實驗室中, 除有特別設備者外, 僅最前二種手續易於行之。故下文所列製法手續, 僅限於此, 其他從略。

下述製法手續, 係一種製氮量較高之硝化纖維素之方法。內中所用混合酸之總量, 較所用之棉花大數十倍,^① 蓋以倣照工業上之情形也。如此一次配好之混合酸, 作一度硝化後, 可即用之以硝化另一份新棉花, 推而及於多次, 至酸變太淡為止。

製法手續:

將潔淨棉花約 50 克, 置一大燒杯內, 加淡碳酸鈉液 (1N) 浸後, 熱之, 至 60° 後, 在此溫度左右保持四小時之久, 常常攪動之。最後, 將燈取去, 任其自行冷卻, 然後將棉花取出, 榨乾, 而用水沖洗之。^② 洗好之棉花,

① 據工業上之經驗, 每克棉花以用 50 克之混合酸為最經濟。

② 在工業上尋常於此際並加漂白之手續, 使製成之棉更為潔白。

再將其所吸之水榨出，而置烘箱(hot oven)內烘乾之。經此手續後，棉花上之油，可完全除去，乃合於硝化之用。

將一瓦鉢置一脚盆之冷水內，而傾入 2100 克之濃硫酸(比重1.84)於鉢內，再令 700 克之發煙硝酸由一分液漏斗徐徐流入硫酸內，同時用一粗玻璃桿將二酸攪拌，使其混和勻淨，而其溫度不至一處過高。俟此混合酸之溫度，降至 30° 左右時，將上製之乾棉花，投入而攪動之。過三十分鐘後，將經硝化之棉花，用玻璃桿夾出，置另一瓦鉢內，再任其過三十分鐘，然後將其吸收之酸榨出，而用水沖洗之。所得產物，置熱水(約 80° 左右)內，煮八小時，並時時換水而攪動之。經此手續後，乃將產品內所吸之水榨出，而置實驗櫃內，任其自乾，即得硝化纖維素。用此法每克棉花應可製得約 1.5 克之硝化纖維素。

用此法所製得之硝化纖維素，因其非一純淨化合物，且其分子量極高，故無固定之物理常數可言。如欲測實驗進行之是否合乎標準，可用量氮器(nitro-

meter)以求其氮量;此項成分應達12%以上。

產品性質試驗:

取已乾之硝化纖維素少許,以火柴點燃之,即得極速之燃燒;燃燒完後,並無遺灰。(如有遺灰者,必係原料不潔,或作實驗時有欠周到之處。)

又取少許硝化纖維素,置入醚與酒精體積 2:1 之混和液內,以驗其溶度。溶者為弱棉,不溶者為強棉。其後再加少許丙酮,如仍不溶,則知成品中含氮成分極高。如可能時,宜作一爆發點(explosion temperature)試驗(應在 180°C . 以上)。

注意:

硝化纖維素極易着火,在乾燥狀況下尤甚;故製造時,應特別當心。最後乾燥此物一步,須在低溫度(55° 左右)行之,且切忌附近有火星。故在實驗室中,除有特別設備者外,萬不可將其烘乾,祇可任其在空氣中自乾,以免危險。

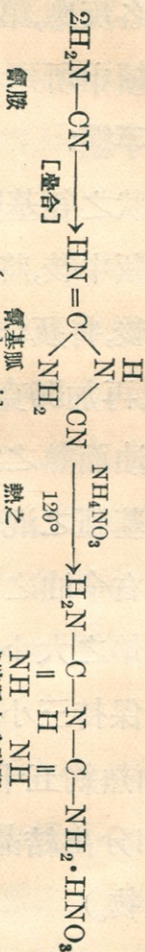
實驗四 硝基胍之製備法

討論：

硝基胍 (nitro-guanidine), 係學色林(Jousselin) 於 1879 年發現, 然迄歐戰後始試用之以爲發射藥。據美國陸軍部研究之結果, 此物用爲發射藥較之普通無煙藥(即硝化纖維素或其混合物)頗多優點。一, 此物爆炸時, 不僅無煙, 亦幾無火焰, 故敵人不易識礮之所在; 二, 此物之爆炸溫度較硝化纖維素爲低, 故礮身之壽命可較長, 然其發射力則與硝化纖維素不相上下。硝基胍之缺點, 在其氣化困難, 以致彈道性能不易均勻, 且藥粒較脆, 易成粉末。將此物塗一層於普通無煙藥顆粒之外面, 亦可去其爆炸時之火焰。

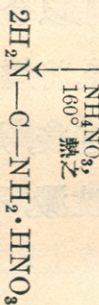
硝基胍之製造, 以石灰石, 炭, 及空氣中之氮氣爲起點, 其經過之各步反應如下:

實驗四 硝基胍之製備法

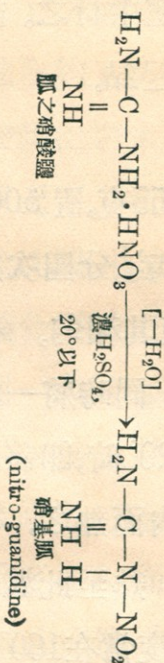


胍胺
(guanidylcyanide
or dieguanidamide)

雙縮胍之硝酸鹽
(biguanide nitrate)



胍之硝酸鹽
(guanidine nitrate)



胍之硝酸鹽

硝基胍
(nitro-guanidine)

上列各反應，第一步不易在實驗室中之。故下之製法手續中所列者，係自氰基胍爲起點。

製法手續：

將粉狀之氰基胍(dicyandiamide)55克，置 500 c.c. 之圓底燒瓶中後，將磨碎之硝酸鉍220克，分四次加入；每次加入後，將瓶作激烈之搖動，以使其和勻。硝酸鉍加完後，再加50克之氰基胍搖和之。同時將一洋瓷鍋內置豆油而熱之；俟油之溫度達 120° 時，即將盛硝酸鉍及氰基胍之混合物之瓶插入油內而熱之，在二十分鐘左右令油之溫度昇至 160° 。熱至此溫度後，設法將燈焰之大小節制，以令油之溫度常在 160° 左右。在此溫度保持三小時後，將燒瓶取出，任其自冷。（在 160° 下加熱約五十分鐘後，燒瓶中之混合物自行熔化，然旋即分出結晶之沈澱，不久混合物全部復變成一塊固體物。）

燒瓶中混合物已冷至尋常溫度後，用熱水抽取 (extract)，每次用水約 100 c.c.。水傾入燒瓶後，置燈上熱之；同時並用手將瓶左右搖動，以使瓶內之固體自

鬆。俟水沸後，即速傾出，帶出固體，愈多愈妙。用此法抽取約五次後，燒瓶中之物可以全部傾出。抽取時前後傾出之水及固體，共置一大燒杯內煮沸之，在沸騰狀況下，速即濾之，以去其不能溶解之物。濾紙上所餘沈澱，用冷水洗滌後，棄去之。將洗水與原來之濾液合併，而任其冷至尋常溫度，然後再濾之（濾時最好用一大的有孔漏斗 (Büchner funnel)，並用真空吸濾，以減少其黏於沈澱上之溶液）。此次所得沈澱，可收藏備用，其濾液則蒸發幾至於乾，然後將上得之沈澱重復加入，而置烘箱內，在 100° 左右烘數小時。烘好後，取出而磨碎之，即得粗糙之胍之硝酸鹽 (guanidine nitrate)。

將普通濃硫酸(比重 1.84) 250 c.c. 置一大燒杯內，用碎冰及無水碳酸鈣之混合物繞杯而冰之，使酸之溫度，降至零度，然後以上得之胍之硝酸鹽，徐徐加入，同時用寒暑表一枝將混合物攪動之，以無論何時勿令混合物之溫度超過 20° 為度。胍之硝酸鹽完全加入後（在此時燒杯內之混合物，應為一狀似牛乳之

液體，並含尚未溶解之固體)，任起反應之混合物，在尋常溫度下放置二十小時，常將混合物攪動，並將混合物內之固體壓碎，二十小時後，混合物中應不復含有固體。至此將混合物傾入 3000c.c.之冰水(碎冰及水之混合物)而攪動之，即得多量之白色沈澱。將此沈澱溶解於 2500 c.c.之沸水內，而後任其自冷。過一晚後，將自行沈澱而出之白色長針狀發亮結晶體，濾出而任其在空氣內自乾，其產物即係純淨之硝基胍；其熔點應為 $230 - 231^{\circ}$ (校正之熔點，用速熱法)。

注意：

作此實驗，須特別注意將胍之硝酸鹽加入硫酸內時，勿令混和之溫度超過 20° ；否則產物之產量必減低。

實驗五 苦味酸及苦味酸鉍 之製備法

討論：

苦味酸 (picric acid) 學名 2, 4, 6 三硝基苯酚 (2, 4, 6-trinitrophenol), 因其有苦味而得此俗名。亦有稱為迫克林酸者, 從英文名之譯音而來也。因其為黃色, 在我國兵工廠中常稱之為黃色炸藥或黃色火藥。

苦味酸係吳爾佛 (Woulfe) 於 1771 年發現, 吳氏 從硝酸與絲之反應得出此物。羅倫 (Laurent) 於 1843 年始從石炭酸 (phenol) 之硝化製成此物, 並證明其為一種三硝基苯酚 (trinitrophenol)。自此時起, 苦味酸之大規模製造, 始有可能性。苦味酸發現後不久, 即有人用之以作染料, 故此物實為最初發現之人造染料。苦味酸能與金屬元素及鹼性物 (bases) 化合而成有爆炸性之物, 亦早有人知之, 然以其代價過高, 未有利用以作炸藥。迨羅倫 之發明後, 此物之代價乃大減,

因而有人思利用之以作是項用途。苦味酸本身，經點燃後，難於爆炸，故當時以爲此物不能單獨用作炸藥，乃使與他物攪和而用之。就中應用最多之混合物，爲苦味酸鉀(potassium picrate)與硝酸鉀之混合物(或相似之混合物)。用途則在作發射藥或爆裂藥。然苦味酸或其鹽在炸藥上之應用，在1885年以前，始終未占重要之位置。

1871年，英國化學家司奔格爾(Sprengel)發現純淨之苦味酸，可用雷酸汞引發之，使其完全爆炸，並曾將其裝在礮彈內試過一次，證明其可以作爆炸藥之用，惜當時無人注意及之。1885年，法國化學家土邦(Turpin)氏重復發現同樣之事實，並指出此物任其在相當情形下爆炸，實爲當時所知之最猛烈之爆裂藥，且以此物之穩定而不易使其爆炸，實爲理想的填充礮彈之爆裂藥。(當時所用各種爆裂藥或轟裂藥中，僅黑藥可作是項用途而無危險；其他各種，如用之以實礮彈，往往有彈未出而礮已爆炸之險。) 土邦之發現，引起全世界之注意。法國政府，旋即採用之爲軍

事用之爆裂藥，名爲墨林里特(melinite)。英國旋亦採用之，名之爲力代特(lyddite)。1888年，德國陸軍採之以作實礮彈及軍事上轟裂之用。

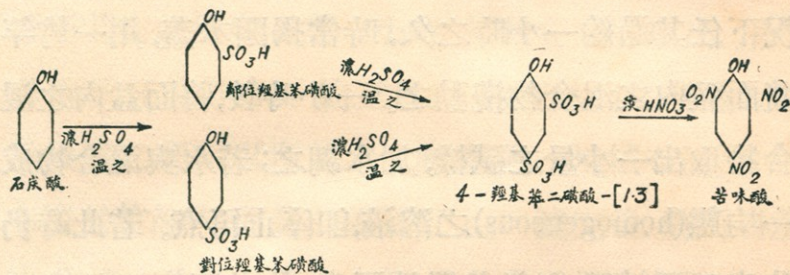
土邦之發現，引起軍用炸藥上一大改革。苦味酸以其代價之低，製造之易，密度之大，炸力之猛，及其物之穩定，立即受各國之歡迎。然有一困難，旋即出現者，則苦味酸本身，雖屬異常穩定，但爲酸性物，遇金屬物(例如鑄礮彈之鐵)即成鹽，而此類鹽則爲不穩定之物，經加熱或遇撞擊，均易爆炸，故屬異常危險。在1885年以前，苦味酸鹽之爆炸，曾有數次紀載可稽，內中1869年在巴黎沙本路(Rue de la Sarbonne)一藥庫之爆炸頗爲劇烈；此次共有23仟克(kilograms)苦味酸爆炸，結果五人殞命。純淨苦味酸之爆炸，第一次係在英國門鳩斯特(Manchester)附近康不羅克(Cornbrook)之一廠內；此次爆炸，係因工廠失火而起，所炸之苦味酸爲量殊大。此次爆炸後，各國即對此問題加以研究，同時各處苦味酸之爆炸接踵而來。迄研究之結果，證明此項爆炸實以苦味酸之成鹽爲起因後，乃設法使

裝礮彈時此物勿與金屬物有直接之接觸，危險由此免除。故自 1890 年以後，苦味酸已爲世界各先進國所公用之軍用爆裂藥，但以其成鹽後之危險，其用法及運送，均有嚴格之限制。

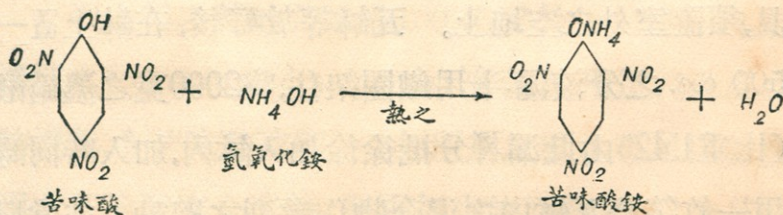
雖然，苦味酸在炸藥工業上不過於一時期內占極重要之位置；在歐戰時，此物仍不失爲一重要之炸藥，但其用途漸次爲三硝基甲苯所代。苦味酸之鹽既易於爆炸，且此酸本身爲有毒及有染色性質之物，製造工人殊感痛苦，故化學家常思有以代之；結果終得三硝基甲苯以作其替代品。至今日遊離之苦味酸，在先進各國，已不常用爲炸藥矣。然苦味酸之用雖廢，而其銨鹽則反被採用，至今仍常用之。苦味酸銨(ammonium picrate)經加熱或遇撞擊，極不易爆炸，與一般苦味酸鹽相反，且亦不與金屬物起反應，故爲極安全之軍用爆裂藥；在美國軍隊中現常用之，名爲 D 炸藥(explosive D)。惟此物不能以雷酸汞引發以使其完全爆炸，必加入一銅管，內含苦味酸或他種高炸藥(high explosives)以作擴炸藥(booster)，方能得完全之

爆炸;用時應注意及之。

製造苦味酸,係以石炭酸(學名苯酚)為起點,其經過之反應(照普通製造手續)大致如下:



至從苦味酸製造苦味酸鉍,則為簡單之成鹽反應,可代表之如下:



製法手續:

將內盛純淨石炭酸 500克之瓶置於熱水內溫之,任瓶內之石炭酸自行熔化後,將其從速傾入一洋瓷面盆內,隨即加2000克之普通濃硫酸(比重1.84)而攪

動之。硫酸加完後，將面盆用一木蓋蓋住，並將面盆連蓋移置架於風爐上之鐵鍋內（鐵鍋內含熱水）。置好後，將風爐內加炭燒之，使鍋內之水煮沸。在此狀況下任其過約一小時之久，時常揭開木蓋，用一竹竿將面盆內之混合物攪動之。一小時後，將面盆內之混合物取出一小量之試樣，加水調之；若水與混合物成一均態(homogeneous)之溶液，即停止再煮。若此時仍分出二層液體，則任其繼續再煮，俟其不復如此為度。

上製之混合物，俟其完全冷卻後，將其傾入一大瓦鉢內，並將此鉢浸於一木盆之冷水內冰之；此項器具，須置室外之空地上。瓦鉢等放好後，在鉢上置一500 c.c. 之分液漏斗，用鐵圈架住，將2000克之濃硝酸（比重1.42）由此漏斗分批徐徐加入鉢內，加入時同時用一竹竿將瓦鉢內之混合物作激烈之攪動，並常以一寒暑表測試混合物之溫度；硝酸流入之速度，須加以節制，以勿令混合物之溫度超過50為度。在此時期，反應異常猛烈，起首時尤甚，故木盆內之冷水須常更換，以免溫度過高；同時在起反應時，有大量之紅煙

發出，此項紅煙爲氮之氧化物，富有毒性，萬不可吸入。硝酸加完後，將瓦鉢移置於煤竈上之冷水鍋內，將煤竈慢慢燒起，使水鍋內之水在二小時左右升至沸騰，再任其在此溫度下煮一小時，然後將瓦鉢取出，用木蓋蓋好，任其自冷。約三日後，將瓦鉢內之酸液大部份傾瀉之，再取其所餘之沈澱，經過一塊絨布濾出；絨布置於竹篩內，而篩則置瓦缸上。濾完後，將所得產物，用清水沖洗十餘次，然後任其在空氣中自乾，即得粗製之苦味酸，其形狀爲黃色之結晶體。此項產物經用水結晶一次後，即得純淨之苦味酸，其熔點爲 121.8° 。

取上得之乾的苦味酸100克，置於一大燒杯內，加濃氨水(concentrated ammonia)淹蓋之，用燈將此混合物燒熱，令苦味酸溶解。(如所用之氨水不足以將所用之苦味酸完全溶解，則再加少許而熱之，以令其完全溶解爲度。)苦味酸完全溶解後，用一大淺玻璃皿(watch glass)將燒杯蓋住，任其自冷。過二十四小時後，將所得之沈澱濾出，(此濾液如任其蒸發，可再得一批產物。)任其在空氣內自乾，即得苦味酸鉍。此物爲

一無固定熔點之物。

產品性質試驗：

取上得之苦味酸及苦味酸鉍各少許，用紙包分別包之，用火柴將其點燃。結果苦味酸較易燃燒，然亦不甚速，燃燒時發出黑煙。苦味酸鉍則殊難燃燒。

注意：

(一) 製苦味酸時，務須用上等純淨之石炭酸以爲原料，不可以劣貨充之；否則其產物不能有適當之熔點。

(二) 苦味酸遇金屬物，易成極危險之鹽(見上)，故製時務須留心，萬勿令其與金屬物接觸。

(三) 加硝酸時，反應溫度之節制異常重要。如溫度過高，有得與煤膏相似之黑色物質之險。

(四) 加硝酸時，所發出之紅煙有毒性，故此步萬不可於室內行之。即在室外舉行時，作實驗者亦最好帶一防毒面具；如不可能，則可以棉花遮口鼻以減少吸入毒物之險。

(五) 令苦味酸乾燥，須在低溫度(35°左右)行

之；故如實驗室中無適當之設備，祇可任其在空氣中自乾。

(六) 在製備苦味酸時，若在將盛反應混合物之鉢於水鍋內燒煮後，所析出之產物仍屬不多，則應將此項反應混合物傾入一耐火之砂鍋內，而將其直接在小火上煮之至沸，俟沸過約半小時後，方將其取下而任其自冷。

(七) 製成之苦味酸，若係够純淨，其酸度及水中不溶物，均應在 0.2% 以下。



2021
#065 03370

實驗六 硝化甘油及代拉買特 之製備法

討論：

硝化甘油(nitroglycerine),係從甘油(glycerine)之硝化而得,故名。俗亦有稱為甘油藥者。^{glycerol?}

硝化甘油,係意大利土玲(Turin)大學化學教授沙不列那(Sobrero)於1846年所發現。然在1860年以前,此物僅有極少量在醫藥上用以治喉炎症(angina pectoris),未有用以作炸藥者。其原因,由此物過於危險,且用火點燃,往往不易爆炸,而既為液體,使用時亦多不便。此數項困難,均為瑞典工程師諾貝爾(Alfred Nobel)所解決。吾輩今日之得用硝化甘油作炸藥者,皆諾氏之賜也。

諾氏之父,本為一製造炸藥之技師,故諾氏自小對於炸藥即視為司空見慣之事。1859至1861年之間,諾氏父子二人研究硝化甘油,發現其如用雷酸汞之

雷管(detonator)引發之,可使其完全爆炸,應用此物之困難,乃得局部解除。1862年,諾氏在瑞京附近漢倫堡(Heleneborg)地方設廠製造此物。不久失慎之事常有所聞;運輸及應用時,均感覺其不安全。1864年,漢倫堡本廠爆毀,諾氏之弟及其化學總技師均殉之,其父亦因此得瘋癱之症,終身未能復原。諾氏遭此家庭奇災,仍不因而灰心,乃復於瑞典溫德菲肯(Vinterviken)地方另建一廠以製此物,同時並在德國克柳默爾(Krümmel)地方建一廠以製此物。諾氏此時深信硝化甘油爲極猛烈而有用之炸藥,故無論遇何種困難,均堅持到底。然而意外之事,接踵而來,各處公民因起而反對,各國政府乃不得限制或禁止此物之製造,運輸,及應用。諾氏此時,已將此物之製造,細加考究改良,故製造時之危險已不甚大,然其運輸及應用時之困難,則仍未能免除。以政府之限制,諾氏乃在此方面繼續努力,以求安全之法。至1866年,發明用矽藻土(kieselguhr)以吸收三倍其重量之硝化甘油,可得較爲安全而屬固體之炸藥。此項混合物諾氏稱之

爲代拉買特(dynamite)。代拉買特既被發明，硝化甘油之應用問題，乃全解決。以其炸力之大(較當時所用之黑藥大至數倍)而其代價亦並不過高，開路開礦等各業多樂用之，以作破壞之工作。故諾氏之廠，不久即大獲利，至1873年，在歐美二洲，已共十五廠設立以製此物。硝化甘油，竟一躍而成一重要之工業矣。

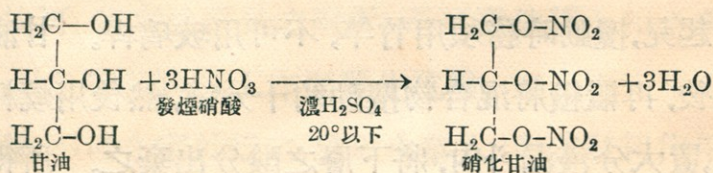
1875年，諾氏復發現將硝化甘油與硝化纖維素相和以製膠狀轟裂藥(blasting gelatin)，其炸力更較代拉買特爲大。1888年，諾氏又用此二物之混合物以製巴勒斯泰特(ballistite)，可作發射藥用；同年英國採用相似之混合物以作軍用發射藥，稱爲卡帶特(cordite)。一切已詳硝化纖維素製備法下，茲不具述。

代拉買特發明後，工商業上即用作開路開礦等業上各種必需之破壞工作，至今仍多用之；我國亦有稱之爲礦山藥者。雖在今日此項用途已一部份爲三硝基甲苯及安全炸藥(safety explosives)等所代，然以工商業之日益發達，所用硝化甘油之數量，亦以之俱增。至軍用爆裂藥及轟裂藥，則不用此物，以嫌其不

够安全也。硝化甘油及硝化纖維素之混合物用以作軍用發射藥，已見上，相似之混合物亦有用作獵槍藥者。

諾貝爾原來製造代拉買特所用之矽藻土，爲無燃燒性之物，故今已不復用之。現時所用以代之者，爲有燃燒性或爆炸性之物質或混合物（例如紙漿或其與硝酸鈉之混合物，常用之以作此用途）。故今日所謂之代拉買特，常與諾氏初用者不同，而爲一種已吸收硝化甘油之變相黑藥，其炸力之猛烈，可想而知。目前所用之代拉買特，計有三百餘種之多，其區別均在其成分之差異。下文所舉製法，不過一種常用之代拉買特之製法而已。

硝化甘油之製造，其化學反應如下：



製法手續：

將普通濃硫酸 1400 克，置一洋瓷面盆內，而將此

面盆浸大木脚盆內，然後將 700 克之發煙硝酸(比重 1.52)徐徐傾入而攪動之。俟此混合酸冷卻後，將木盆內之冷水更換，並加碎塊之冰及粗鹽；在此時面盆須穩置盆底上，不可用過多之水，以致面盆浮動。冰及鹽加好後，將一鐵架 (iron stand) 置於木盆內，架上安一鐵圈，圈上架住一 250 c.c. 之分液漏斗，內含 100 克之純淨無水甘油 (比重 1.262)。一切器具安好後，任甘油由分液漏斗徐徐流入混合酸內，同時以竹竿一根將混合物不絕攪動，且常以寒暑表一支測混合物之溫度，以無論何時切勿令其過 20° 爲度；如必要時，再加冰塊於木盆內，同時用一燒杯將水取出以免過多。攪動時，務須留意勿令竹竿觸面盆之底，否則此項輕微磨擦，或將引起產物之自動燃燒；爲免是項危險起見，攪動時務須用竹竿，不可用玻璃桿。甘油加足後，再繼續將混合物攪動約十分鐘，然後用燒杯取出，置大分液漏斗內，將下層之酸分出棄之。所得上層之產物，先將清水沖洗數次，隨後用淡碳酸鈉液洗之，再用清水沖洗數次，乃將產物取出，加少許之無水

碳酸鈣，置安全無震動之處，任其過數日，即得硝化甘油，其形狀為無色之液體。純淨的硝化甘油，其比重為1.601(15°)；用此法製成者，其比重應約可達此數。

將上製之硝化甘油33克，紙漿(wood pulp) 15克，及乾硝酸鈉粉15克混合之，即得一種代拉買特。

產品性質試驗：

將上製之代拉買特少許，用火柴點燃之，其燃燒極速，燃燒完後遺有白灰。

注意：

(一) 硝化甘油極易爆發，異常危險。故此實驗非素有經驗者，或有確有經驗之人在旁指導，切勿輕於嘗試，以免意外。

(二) 此實驗須於空地上行之，不論室內或室外均可，但實驗器具之附近，不可置他種不相干之器具，以免障礙實驗工作而發生危險。如在雨天舉行此實驗，不可在室外行之，恐雨水落入，與硫酸起作用而發熱，結果或至使產品自動燃燒也。

(三) 硝化甘油，在工業上係以大規模在閉塞

器皿 (closed vessel) 內行之。但在實驗室中多不能有相當設備,故祇能在敞口器皿(open vessel)內行之;因在此狀況下,製備時即發生危險,至多不過產品自動燃燒,不致爆炸也。在實驗室中每次製備硝化甘油,不可過多,以免危險擴大;但亦不宜過少,因所用分量太少,加入數滴之甘油,或即可使溫度增至過高也。

(四) 製此物時,如混合物之溫度超過三十度,應隨即將面盆內之混合物全部傾入木盆內之水中,以免發生意外。

(五) 製此物時所用原料及酸之品質,均須按照上文所指定者。如原料或酸含水分過高,不僅產品不良,且易致發生危險。

(六) 製就之硝化甘油,須置安穩之地(最好置有水泥地之實驗室內之空櫃中),以免受震動而爆炸,且須特別標識之。

(七) 硝化甘油在液體狀況下,往往無故爆發,含酸者尤然;實驗室內所製者,最後一部份之酸,殊難完全除去,故產品切不可在此狀況下保存為時過久,

應速將其和成代拉買特(如此物不需用時,最好將其燒毀之)。

(八) 製硝化甘油時所發出之酸煙(acid fumes)及硝化甘油之蒸氣,均使人感不快(硝化甘油且可使人頭痛),應特別注意。

實驗七 三硝基甲苯之製備法

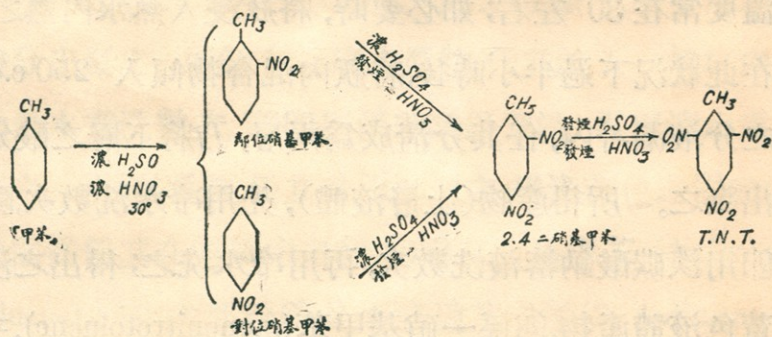
討論：

三硝基甲苯(trinitrotoluene),其學名全名為2,4,6三硝基甲苯(2, 4, 6-trinitrotoluene);在外國尋常取 trinitro-toluene 一字三部份之第一字母合之,縮稱之為 T. N. T.,在我國現亦多沿用此名,或音譯之為梯恩梯。

三硝基甲苯係威爾勃倫特(Wilbrand)於1863年發現;然至1891年,德人依塞門(Häussermann),始發表此物用作軍用爆裂藥,可得極佳之結果。同年和氏並於格里斯漢化學廠(Chemische Fabrik Griesheim)內,將此物製造法大加改良,使其有在工業上大規模製造之可能。然是物之製備,須用發煙硫酸,而發煙硫酸在當日代價尚高,故三硝基甲苯之工業的發展,一時仍不能達到。1900年,用接觸法(contact process)製硫酸完全成功,發煙硫酸一物乃成爲極尋常之商品;不久三硝基甲苯之大規模製造,即在德國開始。1904

年，德國始試用三硝基甲苯以代苦味酸為軍用爆裂藥。1907年，意大利亦開始製造此物。嗣後西班牙，俄國，及其他各國，均接踵而來。迄歐戰開始時(1914年)，世界各大國，已均採用三硝基甲苯為標準之軍用爆裂藥矣。

三硝基甲苯之製造，係以甲苯(toluene)為起點，其經過之反應如下：



由上列一貫之方程式觀之，從甲苯變成三硝基甲苯，中間共須經過三步之硝化。此三步在製備時，可用一段，二段，或三段手續行之。下文所舉製法，係用三段硝化法(three-stage process)。

製法手續：

將純淨之甲苯40克，置一500 c.c.之圓底燒瓶內，徐徐將配好已冷之硫酸硝酸混合物（內含普通濃硫酸70克及普通比重1.42之濃硝酸50克）加入；加酸時常常將瓶作激烈之搖動，並常將其浸入一桶冷水內冰之，而用寒暑表測混合物之溫度，以勿令其超過 32° 為度（混合物之溫度，最好使其維持在 30° 左右）。混合酸完全加入後，將瓶中之混合物繼續搖之，並令其溫度常在 30° 左右；如必要時，將瓶浸入熱水內熱之。在此狀況下過半小時後，將瓶內混合物傾入250 c.c.之分液漏斗內，任其分清成為兩層，乃將下層之酸分出棄之。所得產物（上層液體），先用冷水洗數次，隨即用淡碳酸鈉溶液洗數次，再用冷水洗之；得出之淺黃色液體產物，即係一硝基甲苯（mononitrotoluene），主要的為鄰位硝基甲苯（*o*-nitrotoluene）及對位硝基甲苯（*p*-nitrotoluene）二種同分異構物之混合物；其比重在尋常溫度下應約為1.2。純淨之鄰位硝基甲苯之比重為1.168（ 15° ），熔點為 -9.55° ；對位硝基甲苯之比重為1.286（ 20° ），熔點為 52° 。

將上得之一硝基甲苯25克,置一 600 c. c.之燒杯內,而將另製好已冷之硫酸硝酸混合物(內含普通濃硫酸67.5克及比重1.48之發煙硝酸22.5克),由一分液漏斗,任其在半小時左右徐徐流入燒杯內;同時將杯內之混合物不絕作激烈攪動,並將起反應之混合物徐徐熱之,使酸全加入後,混合物之溫度適昇至 115°左右。酸加完後,任燒杯內之混合物自冷,俟其冷至 80°時,速將其傾入一 250 c. c.之分液漏斗,將下層之酸分出棄之。所餘在上層之產物,任其流入一燒杯內,加熱水煮洗數次,隨即用淡碳酸鈉煮洗,再用清水煮洗之。所得產物,任其冷卻而濾之,得淺黃色之固體;此固體任其在空氣中自乾,即得二硝基甲苯 (dinitrotoluene),內中大部份為 2,4 二硝基甲苯(2, 4-dinitrotoluene)。純淨之 2,4 二硝基甲苯其熔點為 70.7°;但用此法所製成之產品,其熔點僅達62°左右。

將上得之二硝基甲苯20克,溶解於 45 克約含游離三氧化硫百分之二十之發煙硫酸^①內,而將13克之

^① 此項發煙硫酸,可將商業上所售之含游離三氧化硫百分之六十五之發煙硫酸一份及普通濃硫酸一份混和而得之。

發煙硝酸(比重1.50),任其由一分液漏斗徐徐流入杯內;同時將燒杯置冷水內冰之(令其反應混合物之溫度維持至 50° 左右),而用一玻璃桿將杯內混合物不絕作激烈之攪動。硝酸加完後,將混合物徐徐熱至 95° 。在此溫度維持約一小時,然後任其昇至 120° ,而在該溫度維持一小時半;同時將混合物繼續攪動之。反應完了後,任混合物冷卻,乃加入 20 c.c. 之水而將混合物經過一小有孔漏斗(Büchner funnel)濾之(漏斗上不置濾紙)。所得沈澱,用熱水煮洗數次,隨即用淡碳酸鈉液煮洗,再用清水煮洗之。冷卻後,將所得淺黃色之固體沈澱濾出,任其在空氣中自乾,即得粗製之三硝基甲苯。將此產物用酒精結晶一兩次後,即得純淨之三硝基甲苯,其熔點為 82° 。

產品性質試驗:

取上製之三硝基甲苯少許,包於紙內,將紙用火柴點燃,即得不甚速之燃燒,同時發出黑煙。

注意:

(一) 製備三硝基甲苯,無論在何步反應,起反

應時之混合物均係分成兩層液體，故激烈之攪動爲此實驗成功之要訣；如可能時，最好用機械式攪動器 (mechanical stirrer) 以行之。

(二) 二硝基甲苯及三硝基甲苯之熔點均不高，故不宜烘乾，恐其熔化也。

(三) 三硝基甲苯有毒，應留意切勿入口。

(四) 合乎標準的三硝基甲苯，其所含之水份及灰份 (ash) 均應各在 0.1% 以下；酒精或苯不溶物應在 0.15% 以下。

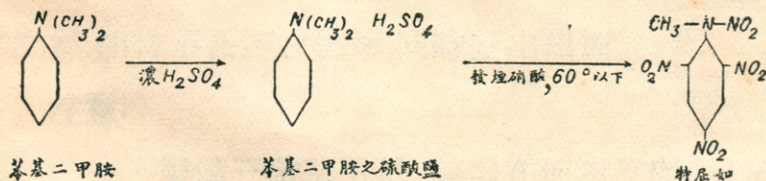
實驗八 特屈如之製備法

討論：

特屈如(tetryl),學名 2, 4, 6- 三硝基苯基甲硝胺 (2, 4, 6-trinitrophenyl-methyl-nitramine);在西文中亦常稱之爲 tetranitromethyl-aniline,故簡稱之即爲 tetryl。此物在我國現無標準之簡便名稱,姑譯音。

特屈如係倫伯格 (Romburgh)於 1883 年所發現。1894年,德國陸軍部即曾試作軍用爆裂藥。此物炸力甚大,惟爲價頗高,現間仍有用之以作爆裂藥(例如在手榴彈內用之)者,但其主要用途則在作擴炸藥(booster)之用。擴炸藥者,即一種炸藥,經用引藥引發後,其爆炸可引起不易用引藥單獨引發之爆炸藥(例如整塊之三硝基甲苯)爆炸者也。

製此物時之化學反應,可代表之如下:



製法手續:

將普通濃硫酸640克置於一 1000 c.c. 之燒杯內，將苯基二甲胺(dimethylaniline)40克徐徐加入，同時用冷水冰之，並不絕的攪動之，俟此混合物冷卻後，將發煙硝酸(比重 1.48)212 克置一瓦鉢內，而置此鉢於冷水鍋內(鍋置風爐上;風爐內暫不生火);置好後，將上製之硫化混合物(即苯基二甲胺與硫酸之混合物)由一分液漏斗徐徐流入硝酸內，同時以玻璃棒不絕攪動之。加硫化混合物時，切不可過速，須常用寒暑表測反應混合物之溫度，以勿令其超過 60° 為度。硫化混合物完全加入後，再將反應混合物繼續攪動約半點鐘，同時在風爐內生火，使鉢內混合物之溫度常在 55° 左右。反應終了後，將鉢用木蓋蓋好，任其冷卻，過一晚後，乃將產品取出，而令其經過一四吋有孔漏斗(Büchner funnel)而濾之(漏斗上不置濾紙)。漏斗上所餘之沈澱，先用淡硫酸(約含硫酸1%)沖洗數次，再用冷水洗十餘次。所得產品，任其在空氣中自乾後，再置一 1000 c.c. 圓底燒瓶內，加 80 c.c. 之苯(benzene)，

而以迴流冷凝器 (reflux condenser) 連於燒瓶上,然後用燈將瓶內之混合物燒之,使其沸騰,約一小時後,急將瓶內之混合物在熱狀下濾之。所得濾液,任其自冷後,再濾之。所得結晶狀之黃色沈澱,任其在空氣中自乾,即得純淨之特屈如,其熔點應為 130° 。

產品性質試驗:

取上製之特屈如少許,包於紙內,用火柴點燃之,即自燃燒,但其燃燒不甚速。

注意:

(一) 製備此物,當將硫化混合物加入硝酸時,發出大量之紅煙,應預防之,不可吸入(參觀苦味酸製備法下)。

(二) 合乎標準的特屈如,其所含水份須在 0.1% 以下,苯不溶物須在 0.4% 以下。

實驗九 硝酸銨炸藥之製備法

討論：

硝酸銨炸藥(ammonium nitrate explosives)者，含硝酸銨之炸藥也。是類炸藥，為瑞典化學家奧爾孫(C. J. Ohlsson)及諾爾賓(J. H. Norrbin)二氏於1867年所發現。二氏在是年取得一專利，以硝酸銨或其與他物(炭，鋸木屑，硝化甘油等)之混合物作炸藥。其所以得此發明，蓋從理論上之估計，是類物之爆炸，應發出大量之熱及氣體而來，雖然，硝酸銨為不易令其爆發之物，故二氏對此殊感困難，乃不得不加硝化甘油於硝酸銨以使其較易爆炸。隨後二氏復利用雷酸汞之雷管(detector)以引發是類炸藥。1870年左右，諾貝爾購得此專利，並再加研究，又取得專利數種，然終未能有大成功，以硝酸銨之吸濕性過大，吸濕後更不易爆炸，而炸力亦變小，使用時多感困難也。1875年，諾貝爾發現膠狀轟裂藥(blasting gelatin)後，乃不

復注意及此。因之硝酸鉍炸藥，除在瑞典曾有少量應用外，他處鮮有用之者。

發飛爾(Favier)氏於 1884 年在德國取得以硝酸鉍，一硝基萘(mononitronaphthalene)，石蠟(paraffin)，及樹膠(resin)之混合物作炸藥之專利。次年復在英國取得同樣專利。不久法國政府即採發氏之法，以製是類炸藥。其他各處，亦漸仿效之。是類炸藥，最初應用，係在煤礦，以後推而及之於開採各種礦及其他工業上各種轟裂之用。晚近以各國政府之提倡，是類炸藥在開礦方面之用途，漸占重要之位置；而自氨及硝酸從空氣內氮氣合成之法發明後，其前途更可觀矣。

硝酸鉍炸藥之優點，爲其爆炸時之溫度較他種轟炸藥爲低，而其炸力則仍甚大。以其爆炸溫度之低，故屬安全；例如礦坑內之沼氣(marsh-gas or methane)，煤礦中之煤屑，用代拉買特以作轟裂藥時，常有燃燒及爆炸之險；用硝酸鉍炸藥，則沼氣煤屑等不致燃燒，是項危險，可以避免。以其安全，硝酸鉍炸藥屬於安全炸藥(safety explosives)，且爲是項炸藥中之最重要

者。

硝酸銨代價殊低，在歐戰時，以軍用爆裂藥之缺少，乃用硝酸銨與三硝基甲苯等炸藥混和之以實礮彈，而作軍用爆裂藥之用，結果殊為優良。故硝酸銨炸藥不僅在工商業上日趨重要，即在軍用炸藥上言之，前途亦未可限量也。

硝酸銨炸藥之種類極多；下文所列製法，不過指其一種而已。

製法手續：

將普通濃硝酸500克，加2000克之水，置大洋瓷面盆內，而將面盆浸於大木脚盆之冷水內，另將濃氨水 (concentrated ammonia water) 750克，用水2250克沖淡後，由一分液漏斗內徐徐流入盛於面盆內之淡硝酸內，同時用竹竿攪動之，迄盆內之混合物由酸性轉為中和為止。中和後，取出面盆，將其底擦乾，然後置盆於風爐上，蒸發其溶液。俟盆內有結晶體出現時，即用一銅瓢常常炒之，以免在下面之結晶體溫度過高而致分解。此時須常用寒暑表測面盆內混合物之溫

度。混合物之溫度昇至 140° 時，即停止蒸發。結果所得之白色固體，即係硝酸鉍。

上製之硝酸鉍，俟其冷至 100° 時，速加60克之二硝基甲苯(製法見實驗七)，用銅瓢炒之，使每顆硝酸鉍上均黏有一層熔化之二硝基甲苯。炒勻後，將面盆用木蓋蓋好，任其自行冷卻。完全冷卻後，取出此混合物一小部份，置有底之硬紙筒內，再將其上端用一圓片硬紙封住，然後將全紙筒浸於熔化之石蠟內，隨即取出，即得一含硝酸鉍炸藥之藥筒(cartridge)。

產品性質試驗：

取面盆內之硝酸鉍炸藥少許，包於紙內，用火柴點燃之，結果殊難燃燒。

注意：

濃氨水之臭味，甚為刺鼻，製備硝酸鉍時，須特別注意及之。

中華民國二十三年三月初版
中華民國二十四年三月三版

◆(69425)

炸藥製備實驗法一冊

上海實價新法幣



著 者

國立北京大學
化學系主任 曾

昭 掄

校 閱 者

軍政部兵工署
理化研究所所長 吳

欽 烈

出 版 者

國 立 編 譯 館

館

發 行 人

王 雲
上海河南路

五

印 刷 所

商 務 印 書 館
上海河南路

館

發 行 所

商 務 印 書 館
上海及各埠

館

(本書校對者曹鈞石)

教育部圖書室

書碼 663.1
509 登錄號碼部 03370

著者 曾昭倫 書碼 663.7
Author 曾昭倫 Call No. 509

書名 炸藥製備實驗法
Title 炸藥製備實驗法

登錄號碼
Accession No. 213004

月日	借閱者	月日	借閱者
Date	Borrower's Name	Date	Borrower's Name
69.3.31	李能美 681704		

國立政治大學圖書館

書碼 663.7
509

登錄號碼 213004

期 限 卡

Date Due

69. 4. 14

國 立 政 治 大 學 圖 書 館

