

ХИМИЯ

Загорский В.В.

ОГНИ ПОТЕШНЫЕ

Фейерверк:
история, теория, практика



Школа имени А.Н.Колмогорова
«Самоеобразование»

В.В.Загорский

ОГНИ ПОТЕШНЫЕ

Фейерверк: история, теория, практика

Школа имени А.Н.Колмогорова

«Самообразование»

2000

Художник
О. В. Загорская (мл.)
Художественный и технический редактор
И. Н. Коровин

ОТ АВТОРА

Эта книжка написана на основе статей, вышедших в журнале «Химия и жизнь» (1993, №№ 6, 9-11; 1994, №№ 1-6; 1996, №№ 4-6) и «Химия и жизнь – XXI век» (1996, № 1). Статьи под общим названием «Взрываться лучше теоретически...» выходили сначала в разделе «Юный химик» и предназначались прежде всего для интересующихся химией школьников. Им и адресовано данное пособие для начинающих мастеров «огненного искусства».

В подготовке материалов для публикации огромную помощь мне оказали школьники всех возрастов (от 7 до 16 лет) – участники летних школ «Химера» в Пушкино-на-Оке и в педагогической общине «Китеж» (Калужская область), ученики Школы-интерната имени А. Н. Колмогорова Специализированного учебно-научного центра МГУ.

Особенно я благодарен моей семье – жене Ольге Загорской за помощь в работе над текстом и дочерям – Оле и Наташе за экспериментальные проверки приведенных описаний; а также за идею данного издания двум милейшим женщинам – Е. С. Ротиной (Ассоциация по химическому образованию) и Л. Н. Стрельниковой («Химия и жизнь – XXI век»).

Я благодарен первому редактору статей – А. Е. Насоновой, бескорыстному корректору – Е. М. Фотьяновой, а также внимательным рецензентам: С. С. Бердоносову, Л. С. Гузю, А. И. Жирову, И. А. Леенсону, Е. А. Менделеевой и профессору Военной академии им. Ф. Э. Дзержинского Н. К. Егорову за ряд ценных замечаний.

Загорский В. В.
Огни потешные. Фейерверк: история, теория, практика. – М.: Школа имени А. Н. Колмогорова, «Самообразование», 2000. – 64 с.

Эта книжка написана на основе статей, вышедших в журнале «Химия и жизнь» (1993, №№ 6, 9-11; 1994, №№ 1-6; 1996, №№ 4-6) и «Химия и жизнь – XXI век» (1996, № 1). Статьи под общим названием «Взрываться лучше теоретически...» выходили сначала в разделе «Юный химик» и предназначались прежде всего для интересующихся химией школьников. Им и адресовано данное пособие для начинающих мастеров «огненного искусства».

© В. В. Загорский, 1997 г.
© И. Н. Коровин – оформление, 1999 г.

Как и положено «настоящему мужчине», мне нравится держать в руках оружие. Мне нравится разглядывать рисунки и чертежи в книгах о военном искусстве, которые заполняют сейчас прилавки и стоят у меня на полке. И в то же время я *чувствую*, что это — неправильно. Нельзя любить орудия убийства, даже сделанные гениально и с любовью. Что дает оружие человеку? Власть? А я не хочу власти. Тогда в чем суть положительной эмоции при нажатии на спусковой крючок? Крошечное воздействие высвобождает громадную силу, а кроме того, резкий звук выстрела, полет транссирующей пули и взрыв снаряда — красивы. Но для этой красоты, для получения резкого и сильного эмоционального воздействия не нужно оружие! Современный артиллерист не видит своих жертв, разрываемых на куски, он видит, часто лишь в панораму прицепа, очень симпатичные облака разрывов, встающие на месте «шелей». И нажимать вместо гаубичного спуска кнопку электрозапала фейерверочной мортиры ему будет эмоционально даже более приятно. «Освежающее» чувство риска в перестрелке вполне заменяемо на равнодушное ощущение при запуске крупной самодельной ракеты — а вдруг в тебя же и полетит?

Чисто инстинктивно мне хочется, чтобы мои ученики из Колмогоровской школы при МГУ, летних школ в педагогической общине «Китеж» насытились ощущением создания огненно-взрывчатой силы и управления ею, чтобы тяга мальчишек к огню и взрывам была с избытком удовлетворена созданием фейерверков. Поэтому уже довольно давно я веду занятия по пиротехнике со школьниками. Рукописное пособие для этих занятий послужило основой для статей в «Химии и жизни» под общим названием «Взрываться лучше теоретически» (1993-1997 гг.). И сейчас я хочу, чтобы стремление «настоящих мужчин» к громким и ярким эффектам превратилось в терпеливый труд по изготовлению фейерверка и в радостный миг его запуска.

Опасно ли это? Да, опасно, если дать прописи, не требующие минимального умственного переваривания, доступные примитивному существу, не способному думать не только об окружающих, но даже о смысле своего существования. Поэтому не ждите готовых рецептов. Чертежи — пожалуйста, а для построения состава «начинки» изделий даны готовые, проверенные алгоритмы в виде наборов уравнений реакций. По-моему, знания, желание, терпение и аккуратность того, кто воспользуется этой книжкой, станут гарантией безопасности в пиротехнической деятельности. В конце концов, купить сейчас в России боевое оружие гораздо легче, чем научиться самому делать порох. А кто попробует научиться — не пожалеет.

Химия как частный случай пиротехники

Что такое химия? Это наука-волшебница, без которой нам не одеться, не поесть и вообще — никуда... А еще это — один из самых нелюбимых школьных «предметов» — вспомним, например, образ «химички» в телевизионной рекламе «про Сидорова».

Два дня в неделю я тоже — учитель химии в школе имени А. Н. Колмогорова при МГУ (знаменитый физ-мат интернат для «умных» старшеклассников). И часто на самых первых уроках в физико-математических и экономических классах на доске появляется надпись: «Химия — не наука!» Радостно с этим соглашаюсь: «Конечно, не наука. И вообще, математика — частный случай физики (легкий ропот), физика — частный случай химии (сильный ропот), ну а химия — не наука, а частный случай хотя бы...» — (нажимаю кнопку электровоспламенителя). И продолжаю обалдевшему от «спецэффекта» классу: — да, химия всего лишь частный случай *пиротехники* (в переводе с греческого — огненного искусства). А чтобы понять, что мы сейчас видели (обычно мощный искристый фонтан), вспомним методы решения расчетных задач (математика), основы строения вещества (физика) и, наконец, химические свойства веществ...»

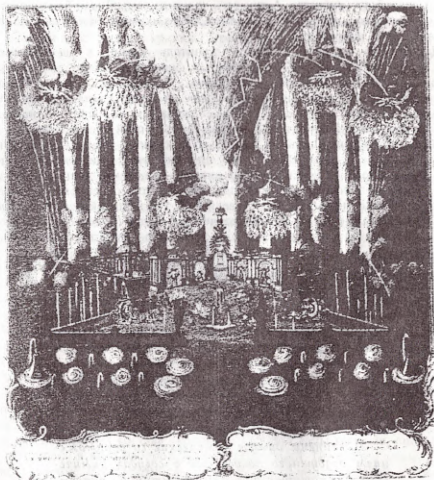
Вспомогательная роль в искусстве приготовления фейерверков не удивительна для химии. Достаточно привести отчет о работе нашего великого соотечественника М. В. Ломоносова за 1756 год.

«В химии: 1) Между разными химическими опытами, которых журнал на 13 листах, деланы опыты в заплавленных накрепко стеклянных сосудах, чтобы исследовать, прибывает ли вес металлов от густого жару; опыты опытами нашлось, что славного Роберта Бойла мнение ложно, ибо без пропущения внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной мере;

2) Угнаны опыты химические со вспомогательным воздушного насоса, где в сосудах химических, из которых был воздух вытянут, показывали на огне минералы такие феномены, какие химикам еще неизвестны;

3) Ныне лаборатор Клементьев под моим
смотрением изыскивает по моему указанию, как
бы сделать для фейерверков верховные зеленые
звездки». [1]

В течение года великий ученый открывает закон сохранения массы вещества при химических реакциях, проводит первые исследования термораспада минералов при пониженном давлении и... делает пиротехнические *составы зеленого пламени! К сожалению, в лабораторных записях отсутствуют указания на состав «препаратов для зеленого огня».



Илл. 1. "Изображение Иллюминации и фейерверка, которые представлены
были пред новостроенным [...] Зимним домом в новой 1754 год в Москве.
По изобретению г. Советника и профессора Ломоносова.
Сочинил обер-фейерверкер Матвей Мартынов [6].

1756 год – время бурного развития «огненных потех» в России. Фейерверки сопровождали постоянно организуемые императрицей Елизаветой балы и маскарады. В отличие от своего отца Петра Великого, любившего собственноручно набивать и запускать ракеты, Елизавета нагружает «легкомысленной» работой немногочисленных ученых. Впрочем, финансовые «гранты» на прикладные пиротехнические исследования позволяли, как и сейчас, развивать фундаментальную науку.

С чего же начиналась пиротехника – искусство управления огнем? Видимо, основными «историческими предпосылками» были не военные потребности. По данным китайского историка химии профессора Ли Чаопинга, самым первым шагом к современному пиротехническому смесям были «огненные трещотки», предназначенные для отпугивания злых духов [2]. Пучок тонких бамбуковых щепок горит с треском. Этот треск усиливается, если щепки преварительно пропитать раствором поваренной (морской) соли. А если морскую соль, заменить «земляной», собранной, например, вблизи мест захоронений в сухих пустынях, то треск становится еще сильнее. Разумеется, такая трещотка сильнее воздействует на упомянутых духов. Современная эзотерическая литература также рекомендует разрушать «негативные психозенергетические матрицы» пиротехническими средствами, например, стрельбой из стартового пистолета [3].

Путь от бамбуковой «огненной трещотки» до современной фейерверочной ракеты с яркими разноцветными звездочками-огнями человечество проходило не менее 1500 лет. Знание самого элементарного школьного курса химии позволяет освоить изготовление простых фейерверков за несколько дней. Кроме знаний, потребуется терпение и высочайшая аккуратность в работе.

История пиротехники

В наше время пиротехникой называют науку о свойствах горючих смесей и изделий из них, способах их изготовления и применения. Пиротехнические составы широко используются в военном деле и в промышленности. Мы будем рассматривать пиротехнику в более узком смысле – как науку, знание которой необходимо для создания произведений *фейерверочного искусства*.

Даже для самого простейшего фейерверка требуется смесь калиевой селитры, древесного угля и серы. Горючие свойства этой смеси известны человечеству не менее полутора тысяч лет. Несколько меньший срок люди знакомы с металлическим действием и взрывчатыми свойствами данной смеси, получившей название «черный» или «дымный порох». История создания черного пороха, служившего единственным взрывчатым веществом в течение по крайней мере 600 лет, прежде всего является историей развития промышленного неорганического синтеза. Два из трех компонентов – сера и древесный уголь – известны с древнейших времен. Но только разработка методов получения и очистки легко разлагающегося окислителя – калиевой селитры – позволила человеку осуществить горение без доступа воздуха.

Первые упоминания о применении боевых горючих смесей относятся к «греческому огню» – таинственному и страшному оружию Византийской империи. Так, в 670 и 718 г. н. э. этим зажигательным средством были уничтожены корабли арабского флота, осаждавшего Константинополь (Царьград). Изобретение «греческого огня» обычно приписывают механику и архитектору Каллиникусу из Гелиополиса (византийская провинция на территории современной Сирии) [4].

Из разных описаний (например, «Огненная книга» Марка Грека, издана в Константинополе в конце XIII в.) следует, что в состав «огня» входили смола, сера, нефть, масла. Английский военный историк полковник Хайм считал, что высокую горючесть «огню» придавала добавка негашеной извести. Можно допустить, что ранние составы «греческого огня» не содержали селитры и, соответственно, не могли гореть без доступа воздуха. Однако возвратившиеся из неудачного похода на Царьград в 941 г. ратники князя Игоря рассказывали:

«У греков в руках тогто молние небесное, которое они пускали трубами и жгли нас; вот потому и не одолели мы их» [5].

Из описаний следует, что огонь «пускали трубами», причем с близкого расстояния. Но смесь, не содержащая окислителя (селитры), не могла гореть в трубах! Вполне вероятно, что «греческий огонь» образца 941 г. содержал селитру.

«Родиной» селитры можно, по-видимому, считать Китай. Первое описание состава и рецепта приготовления горючей смеси из селитры, серы и угля (или бамбуковых опилок) обычно связывают с именем даосского алхимика и врача династии Тан Сунь Сымяо (Сунь Сымо) (601–682 г. н. э.). В его трактате «Цянь цзинь яофан» («Бесценные рецепты»), впервые напечатанном в 1066 г. и переизданном в 1307, 1544 и 1604 гг., вспышка пороховой смеси трактуется как слияние холодного и спокойного женского начала «инь» – селитры – с горячим и подвижным мужским началом «ян» – серой. Приводимый состав смеси (40 частей селитры, 20 частей серы, 5 частей угля) соответствует медленно горящему ракетному топливу, но не взрывчатому пороху. Фейерверки на основе горючих смесей были известны в Китае и раньше, при династии Сюй (589–618 гг. н. э.), а «огненные стрелы» упоминаются как средство обороны в летописи «Трех царств» (181–234 гг. н. э.) [2]. Селитра («земляная соль») упоминалась как лекарственное средство в медицинской книге «Шеньнун бэньцаоцин» во 2 в. до н. э. [6]

Возможно, что метаемый трубами «греческий огонь» был приготовлен на основе импортной селитры, причем рецепт ее получения не был известен в Византии (Константинополе или Царьграде). Этим можно объяснить достаточно редкое использование мощного оружия и то, что оно не спасло греков от поражения войском киевского князя Святослава в 971 г. и от разгрома Царьграда крестоносцами в 1204 г. В последнем случае греки использовали зажигательные лодки (брандеры), но не «трубы, огонь извергающие».

Селитра в Византию поставлялась из арабских стран. В начале XIII в. рецепты ее изготовления были записаны арабскими учеными (Ибн аби Уайбия, Абд Алла Ибн Бейтар, Шемседдин Мохаммед), которые, в свою очередь упоминают о «китайских огненных стрелах». К XIII веку арабская империя простиралась от Индии до Испании. Завоевав огромные территории, халифы («заместители» пророка Мухаммеда) поощряли развитие науки и торговли. Арабы собирали и обобщали культурные достижения покоренных ими народов. На арабский язык были переведены главные сочинения греческих, еврейских, восточных философов и ученых. Арабские купцы торговали с Китаем и Западной Европой. Они же поставляли «китайский снег» или «китайскую соль» – очищенную селитру – для медиков с начала XIII века. А несколько позже Шемседдин Мохаммед описал и стрельбу посредством порохового заряда (ок. 1304 г.). С боевым применением горючих смесей на основе селитры европейцы познакомились во время крестовых походов (1250 г.) и в сражениях с маврами в Испании.

Селитра получается при разложении животных и растительных остатков. Древний термин «*sal petre*» или «*nitrum*» (лат.) означает белую соль, добываемую из земли, – им называли и поваренную соль, и соду. Латинский термин «*nitrum*» происходит от арабского «*antrum*». В условиях жаркого климата и длинного сухого сезона, обеспечивающих достаточно быстрое разложение органических веществ и накопление кристаллического налета на почве, образование смеси нитратов – обычное явление. Однако выделение из естественной смеси достаточно чистой калиевой селитры, пригодной для приготовления горючих составов, требовало значительных химических знаний. Наиболее подходящий для накопления «селитряной земли» климат был в Южном Китае, Северной Африке, Сирии и Индии. Научные знания китайцев в то время позволили им организовать производство довольно чистой селитры. С XIII века технология была перенята арабами. Хотя иногда калиевую селитру называют «индийской», утверждения об ее индийском историческом происхождении неверны. Для производства «селитряной земли» использовали смесь навоза, костей и внутренностей животных, помещаемых в специальные ямы с золой и известью. Образованные касты индийского общества не могли соприкасаться с таким сырьем и, следовательно, разработать технологию выделения и очистки селитры. Однако в XIII веке в Индии уже сформировалась каста «селитрянчиков», которые производили нитрат калия в больших количествах скорее всего по китайской технологии. Вспомним, что арабы называли очищенную калиевую селитру «китайским снегом». Известный ученый и путешественник Марко Поло, посетивший Китай в 1274–1291 гг., описал эту технологию. После экстракции водой из «селитряной земли» и упаривания раствора получали «белую добротвораченную соль». Этот продукт китайцы использовали и как поваренную соль, – известно, что нитраты улучшают консервирующие действие хлорида натрия.

Сопоставление литературных источников, никак, казалось бы не связанных тематически, позволяет сделать очень интересное предположение. В самой известной книге по истории Православной Церкви (30 изданий до

1917 г.) сообщается, что один из первых христианских монахов, Аммон (обратите внимание на имя!), в середине IV в. н. э. основал монастырь недалеко от Александрии (Египет) на горе Нитрийской [6а]. Гора так называлась из-за обилия на ней «нитры». Хотя такое название использовалось в это время не только для селитры (см. выше), нельзя исключить, что Каллиникос, который скорее всего исповедовал христианство, получал необходимый для «греческого огня» окислитель из нитрийских монастырей (к концу IV в. их было 50). К сожалению, в книге [6а] нет сведений о производственной деятельности иноков нитрийских монастырей, поэтому приоритет открытия пиротехнического применения селитры традиционно остается за Китаем.

Более подробно древняя технология получения селитры описана в книге А. Маршалла «Взрывчатые вещества» (1915 г.) на примере производства, еще существовавшего в Индии в XIX в. [4]:

«Сырая» селитра до перекристаллизации содержала от 30 до 65 % нитрата калия, до 14 % нитратов кальция и магния, от 15 до 35 % хлорида натрия, до 15 % сульфата натрия. После первой перекристаллизации содержание нитрата калия увеличивалось до 82-90 %, но такая селитра содержала еще до 7 % хлорида и нитрата натрия. Поскольку нитрат натрия гигроскопичен, селитра для производства пороха требовала по крайней мере двух перекристаллизаций».

Поскольку хранящийся в библиотеке Лейдена арабский манускрипт 1225 года с рецептами зажигательных смесей еще не содержит упоминаний о селитре, дата появления пороховой смеси в Европе определяется довольно точно — между 1225 и 1249 годами. Первым европейским ученым, опиравшим приготовление пороха не позже 1249 г., считают Роджера Бэкона (1214-1294). Современники Бэкона не смогли прочитать 9, 10 и 11 части его книги «Письмо о тайнах искусства и природы и о ничтожности магии» («*Epistola de Secretis Operibus Artis et Naturae et de Nullitate Magiae*»). Эта книга содержала, наряду с описанием многих «чудес», осуществляемых благодаря науке, методику очистки селитры и приготовления из нее высококачественного пороха. Р. Бэкон считал эксперимент основой развития науки и, в отличие от современников, описывал только проверенные собственным опытом данные. Однако методика получения пороха была зашифрована так, что текст могли понять лишь посвященные. Полная расшифровка опубликована только в конце XIX века. Р. Бэкон считал, что рецепт приготовления взрывчатого порошка не должен попадать в руки случайных, необразованных людей, способных применить его во вред себе и другим. Знания тех из читателей, кто способен прочитать шифр, являлись, по мнению автора, защитой от антигуманного применения рецепта. Впрочем, не менее надежной защитой секретов была редкость книг, в то время руко-

писных (книгопечатание появилось в Европе в 1455 г.). Поэтому от появления первых записей рецептов до массового применения пороха прошло довольно много времени.

Широкое распространение рецепта приготовления пороха в Европе связано с другим именем — графа Альберта фон Большедта (*Albertus Magnus* — Альберт Великий) (ок. 1193-1280). Хорошо образованный философ и богослов, он много путешествовал, а его авторитет способствовал распространению (переписыванию) его книг.

В то же время или несколько позже в Европе распространилась «Огненная книга» Марка Грека («*Liber ignium ad comburendos hostes*»), в которой он описал «тремязи» и «летающие» трубы с пороховой смесью — примитивные бомбы и ракеты. Приведенный им состав пороховой смеси мог обеспечить ее быстрое (взрывное) сгорание. Впрочем, имеются данные, что эта книга написана гораздо раньше, в 846 г. [6].

В 1300 г. во Фрайбурге (Германия) была отлита первая европейская пушка [7]. В этом же городе жил и монах Бертольд Шварц. Впервые его имя, как изобретателя артиллерии, упоминается в Уставе французского монашеского двора (1354). На монументе во Фрайбурге, воздвигнутом в честь Бертольда Шварца, датой изобретения им пороха назван 1353 г. В университетской библиотеке Фрайбурга хранится описание огнестрельного оружия, датированное 1432 годом. Там сказано:

«Францисканский монах Черный Бертольдус был известным алхимиком. Однажды он собирався обжигать краску золотого цвета, для чего смешал селитру, серу, свинец и масло, поместил смесь в хорошо закупоренный горшок и стал нагревать его. Горшок взорвался. Пламя взорвалась при нагревании и медный сосуд с этой смесью. Тогда Бертольдус заменил свинец и масло угольным порошком, затем нагрел смесь в металлической трубке (для cast) с камнями, чтобы проверить, будут ли камни вылетать, как куски от сосудов. Затем он уложила смесь и металлическую трубку, создав герметичный порошок и огнестрельное оружие» [8].

Бертольд Шварца можно считать изобретателем пороха в Германии, если только исходить из сообщения утерянной позже рукописи — хроники города Гента:

«1313. В этом году впервые в Германии были созданы монахом пушки» [8].

При всей противоречивости сведений о первооткрывателях пороха и пушек временем создания огнестрельного оружия являются первые годы XIV века. Главной предпосылкой превращения горючего порошка в металлическое взрывчатое вещество стал прогресс металлообработки, позволяю-

ций изготовить прочные стволы. В Китае метательное огнестрельное оружие («копья яростного огня», 1259) долгое время делали из бамбука, а первые металлические пушки появились лишь при императоре Ченг-Су династии Мин (1403-1424 гг.). В то же время известно о китайских металлических пушках с клеем 1055 г. [6]. Огнестрельное оружие было использовано в 1326 г. в Англии и Флоренции, в 1331 г. в Германии. В России первые пушечные выстрелы прозвучали при Дмитрии Донском.

«Лета 6897 (1389 г.) вывели из Немец армии на Русь и огненную стрельбу и от того гасу уразумели из них стреляти».

сообщает Голыцынская летопись. Однако «Софийский временник» упоминает о более раннем боевом применении пушек – при обороне Москвы в 1382 г. от войск татарского хана Тохтамыша.

Серьезное усовершенствование черного пороха сделано в 1525 г. (Франция) – вместо тонкого порошка (мякоти) начали использовать гранулированный (зернистый) порох. Тем не менее за твердыми черными зернами, кубиками и призмами размером от 1 мм до нескольких сантиметров в попечнике сохранилось название «порошок, пудра, порох» – «pulver» (латынь), «poudre» (Франция), «powder» (Англия). До XV века в России огненный порох называли «зелье», как и всякие другие смеси с удивительными свойствами. В Петербурге сохранилась улича Большая Зеленина, которая была названа при Петре I «Большая Зелениная», поскольку на ней находился пороховой завод. Современные бездымные метательные взрывчатые вещества, выпускаемые в виде зерен, пластинок, палочек и трубок различной формы и цвета, по традиции тоже называются порохами.

Наряду с использованием пороха для стрельбы, боевое применение нашла и пороховые ракеты. Если в древнейшие времена они оказывали на противника скорее психологическое воздействие (суть данные об использовании индусами ракет против войск Александра Македонского в IV в. до н. э.), то затем появились штатные сигнальные и фугасные ракеты. Созданная в 1680 г. в Москве Петром I специальная мастерская «Ракетное заведение» разработала однофунтовую сигнальную ракету с высотой подъема до 1 км, использовавшуюся до конца XIX века. Боевые фугасные ракеты с дальностью полета 2,5-2,7 км разработали в начале XIX века полковник Конгрев (Англия) и генерал А. Д. Засядков [9].

Древняя пиротехническая смесь сохраняет значение и в наше время. Последний патент получен в 1988 г. (№ 4681643, США) – разработано дешевое ракетное топливо на основе черного пороха и нитроцеллюлозы в качестве связующего.

Огни потешные

Первоначальное применение смеси селитры, угля и серы было все-таки не военное, а праздничное. Упоминания о фейерверках в Китае являются гораздо более древними, чем сведения о боевом использовании пороховой смеси.

Следует различать два основных способа праздничного употребления пороха. Салютом называется приветствие, обозначаемое и сопровождаемое стрельбой из боевого оружия, как правило, холостыми зарядами. Фейерверк (нем. *Feuer-Werk*) – огненное творение или деяние, «потешный огонь» – сжигание стоящих и движущихся «огненных фигур». Крупный специалист А. Демидов писал в 1824 г.:

«Из всех изобретений, служащих к народным веселостям, по моему мнению, нет ни одного приличнее и величественнее увеселительных огней... Хорошо устроенные огненные зрелища для увеселения народного, суть приличнейшие и приятнейшие» [6].

Во время наиболее крупных праздников петровской эпохи фейерверки начинались и заканчивались салютом.

Салюты не требуют долгих специальных приготовлений, поэтому сообщения о них в России являются гораздо более ранними, чем о фейерверках. Немецкий рыцарь Ганс Кобенцль, бывший послом у Ивана Грозного, сообщает об «ужасном громе орудий» после царского обеда в 1577 г. В 1584 г., в день коронации царя Федора Ивановича был дан салют из 170 пушек, а также два ружейных залпа произвели 20 тыс. стрельцов. В 1655 г. победа над поляками отмечена в Москве «великой пушечной пальбой».

Когда после взятия Риги Петр прибыл в августе 1710 г. в Шлиссельбург, его приветствовали салютом из двухсот орудий. 19 октября 1710 г. в связи с взятием восьми шведских крепостей Петр устроил трехдневное торжество. Датский посол в Петербурге Ю. Юль сообщил:

«После молебна... произошла круговая пальба, пригем сделано в три приема по 151 выстрелу. На следующий день был пир у генерал-адмирала Ф. Япраксина; каждая задривная гаша сопровождалась одиннадцатью залпами».

В 1721 г. Петр определил для пушечных салютов 13 дней в году и регламентировал количество выстрелов. В зависимости от важности даты число выстрелов составляло 17, 21, 27, или 31. Всего в Петербурге в год полагалось произвести 428 «календарных» выстрелов. Был также определен порядок военных и военно-морских артиллерийских приветствий. Расход пороха на один только салют составлял при Петре I 750-1000 пудов в год при общем объеме его годового производства около 15 тыс. пудов.

Салютами отмечали праздники все последующие русские цари. Во время обеда в Грановитой палате Кремля после коронации последнего из них – Николая II – при тосте «за здравие» императора произведен 61 выстрел, «за здравие» императрицы – 51 выстрел, всего царствующего дома – 31 выстрел, а «за здравие» всех «верноподданных» только 21 выстрел. А перед началом торжественного фейерверка на Воробьевых горах был пушечный залп «букетами ракет» [6].

Салюты служили средством демонстрации военной мощи для иноземцев и патристического воспитания собственного населения, обеспечивая фактически лишь звуковой эффект для приветствия или праздника. По сравнению с ними, фейерверки являлись подлинными произведениями искусства.

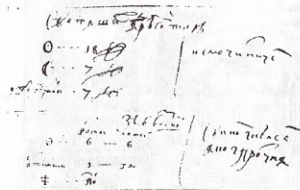
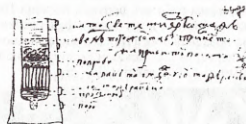
Первый европейский фейерверк, описанный в хрониках, украсил праздник в 1379 г. (Виченца, Италия). Летописи сообщают о крупных «огненных праздниках» в Аугсбурге (Германия) в 1519 г., в Уорике (Англия) в 1572 г., во Франции в 1606 г. [10]. В России первые «потешные огни» загорелись в Устюге при Алексее Михайловиче (1674 г.) Несколько ракет, пушечных для увеселения голландского посланника (купца) К. Кленка, сильно напугали собравшихся крестьян. При Петре Первом размах «огненных потех» соответствовал резко возросшему производству пороха и поражаля иностранцев. Уже упомянутый датчанин Ю. Юль писал:

«Трудно себе представить, какая масса пороха истреливается за пирами и увеселениями, при получении радостных вестей, на торжествах и при салютах». [6, 11]

Павел Митрофанович Лукьянов, составивший фундаментальный труд по истории химической промышленности России, приводит, например, описание фейерверка, данного в Москве 1 января 1710 г. по случаю Полтавской победы:

«А: Гора каменная, являющая Швецкое Государство, В: Леф, выходящий из оной горы, являя армью Шведскую, С: Столп с короною, являя государство Польское, к которому приближился леф и оной нагнул, являя победу над тем Государством..., Д: другой столп с короною, являющей Государство Российское, к которому леф приближился с намерением таким же, как и к первому; Е: потом явился орел для защищения оного столпа, являющей армю росийскую, и оного льва перуном (или огненными стрелами) разшип с великим громом. Потом и первой столп паки предстал, являя избавление Польше и возвращение короны королю Августу грез орусийе росийское». [6], стр. 91.

Первым крупным мастером фейерверочного дела в России был сам Петр I. В своей библиотеке он собрал оригиналы и переводы почти всех известных тогда фейерверочных книг и рецептов, в архивах имеются его собственноручные записи рецептов и чертежи. В 1712 г. Петр писал в Пекин комиссару Лоренсу Лангу, чтобы он «достал и прислал секрет композиции китайских фейерверочных фонтанов и самое их фонтану».



Илл. 2. Собственноручная зарисовка бурака (с пояснениями), выполненная Петром I [6].

Сделанные руками Петра фейерверки запускали обычно на масленицу.

Первый такой фейерверк, «какого Москва еще не видывала», сожжен на реке Пресне 26 февраля 1690 года. Изготовленные царем фейерверки жигали в Москве на масленицу

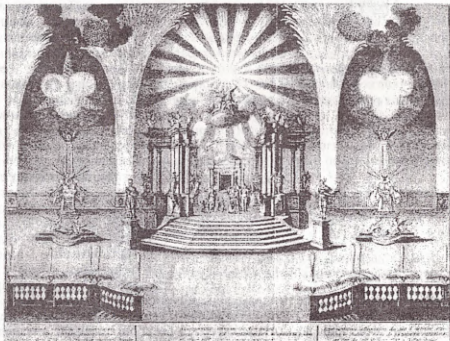
до 1694 г. Позже Петр I составлял планы и чертежи фейерверков, а также был их «капитаном». Для создания «огненных потех» в первые годы 18 века в Петербурге в ведении Приказа артиллерии была организована специальная лаборатория. В этой лаборатории изготавливали в год по несколько грандиозных фейерверков.

Русские прославились своим фейерверочным искусством и в Европе. В 1709 г. граф А. Матвеев сделал фейерверк в Амстердаме по случаю Полтавской битвы; в 1721 г. в честь заключения Ништадтского мира со Шведией князь Г. Долгорукий устроил фейерверк в Дрездене.

После Петра I фейерверочное искусство России продолжало развиваться. Например, для изготовления фейерверка в день рождения императрицы Анны Иоанновны (январь 1733 г.) потребовался труд 2000 человек в течение 10 недель! В 1735 году на четыре фейерверка было израсходовано 8590 ракет (от двух- до шестифунтовых), 2425 мортишлагов, 1600 фонтанных труб. Перед Ростральными колоннами на развилке Невы в Петербурге в 1731 г. был установлен специальный помост – «театр фейерверков».

С 1735 г. «изобретением» фейерверков стал заниматься секретарь Академии наук Я. Штелин (1709–1785). Он составил большинство проектов «огненных праздников» для Елизаветы Петровны. С 1752 по 1755 гг. над

фейерверками работал и М. В. Ломоносов (1711-1765). Длительное время (примерно с 1754 по 1775 гг.) непосредственным изготовителем фейерверков был Матвей Мартынов. С 1760 г. вместе с М. Мартыновым, ставшим уже полковником артиллерии, начал работать поручик Михаил Немов. Эти два талантливых пиротехника изобретали и исполняли фейерверки при Екатерине II. Например, во время празднования в Москве мира, заключенного с Турцией в 1775 г., в конце фейерверка был показан «великолепной и разнovidный павильон, составленный из 42 000 ракет»! ([6], стр. 105)



Илл. 3. «Аллегорическое изображение фейерверка, представленного перед Зимним Её Императорского Величества Домом на Новой 1739 год в Санктпетербурге» [6].

Традиции грандиозных «огненных потех» продолжил Ф. Челеев. Имеется описание фейерверка, сделанного им под командованием генерала Бухмейера 7 января 1809 г. по случаю приезда в Петербург прусского короля:

«Фейерверк состоял из шести перемен, зажигаемых одна после другой... Первая перемена — храм, с изображением Российского герба... вся сия декорация была светлая и, по зрению оных, обратилась в декорацию фатального огня... Вторая перемена изображала 3 каскада и 2 пудовые фонтаны... Вообще фонтаны были до шести сажень (12,8 м)... Третью переменную составляли четыре пальмовых дерева, горевшие

зеленым огнем... В четвертой перемене находились три... борсовые (движущие) машины, между которыми противоположно горели два оборотных колеса, а по краям — две мельницы... Пятая перемена состояла из светного сияния с венковом колесом... Шестая перемена заключалась в храме, загоревшемся посредством 112 Китайских колес; перед оным храмом находилось 300 фугасных ящиков, содержащих в себе каждый по 75, всего 22 500 трехфунтовых швермеров... загорелся Павильон, состоявший из 40 000 полуфунтовых и фунтовых ракет... Длина одного храма была 44 сажени (94 м), а вышиною 17 сажени (36 м)... Сие зрелище сильным стремлением огня вверху представляло, некоторым образом, в малом виде извержение огнедышащей горы. Ни в которых до сего времени известных фейерверках не употребляли еще фонтанов сего калибра». [6], стр. 106.

Ко дню коронации Александра II в 1856 г. грандиозный фейерверк разработал начальник «ракетного заведения» генерал-майор К. Константинов (1813-1871). Всего было пушено 408 боевых ракет, из них 102 — с парашютами; в конце фейерверка был зажжен «заключительный павильон, состоявший из 42 000 фейерверочных ракет с выстрелами и звездами, 82 ракеты с парашютами, 2 100 римских свечей и 384 бурака» ([6], стр. 107).

По «Урочному положению» о снаряжении фейерверков (1844 г.) на каждую однофунтовую ракету требовалось 125 г пороховой мякоти для топлива и 77 г ружейного пороха для «выстрела» в конце полета, пороховая мякоть составляла 50-70% массы ракетного топлива ([6], стр. 84). Следовательно, на перечисленные выше фейерверки расходовались тонны пороха.

В XIX веке артиллерийские лаборатории занимались изготовлением фейерверков на продажу. Например, «семейный» фейерверк стоил 30 руб., а «большой», состоящий из 2392 ракет с парашютами, звездами и шлагами (выстрелами) — 3500 руб (1894 г., [6], стр. 110). В то время это были большие деньги. В Московской лаборатории № 1 в 1852 г. изготовлением фейерверков занимались 5 офицеров, 27 фейерверкеров и 177 рядовых.

Среди известных разработчиков и изготовителей фейерверков кроме перечисленных выше следует упомянуть изобретателя Ивана Кулибина (1735-1813), композитора и химика А. П. Бородину (1833-1887).

Искусство фейерверков в России, пройдя через период расцвета в XVIII-XIX веках, в 30-е годы нашего столетия пришло в упадок. Последние пособия по изготовлению «потешных огней» изданы в 1930 г. [12] и в 1938 г. [13]. Во время Великой Отечественной войны была возрождена лишь тра-

лиция салютов: 5 августа 1943 г. в Москве салютовали освободителям Орла и Белгорода. До 90-х годов традиционной формой было сочетание синхронного артиллерийского салюта (холостыми зарядами) и выстрела шарами с цветными звездками из фейерверочных mortir. А сами фейерверочные mortiry сделали свой первый исключительно мирный залп в 1957 г. во время Фестиваля молодежи и студентов.

В настоящее время в России практически не издается литература по пиротехнике. Едва ли не единственной относительно доступной книгой за последние десятилетия, содержащей данные по фейерверочным пиротехническим составам, является изданный в 1973 г. учебник А. А. Шидловского [14].

Однако в последние годы вновь возрастает интерес к фейерверкам. Ослабли официальные запреты, коммерческие организации производят фейерверки для оформления эстрадных шоу, рекламных праздников. Конверсия также способствует развитию «огненного искусства», так как фейерверочные наборы стали почти основной продукцией многих российских оборонных заводов.

Таким образом, можно говорить о возрождении и развитии забытого искусства, призванного нести в нашу жизнь яркие огненные праздники. В то же время следует помнить, что неграмотное пользование даже самыми надежными изделиями заводского изготовления может привести к печальным последствиям. Поэтому, на мой взгляд, самодельные фейерверочные изделия, выполненные с соблюдением всех правил, менее опасны при использовании их изготовителем, чем покупные, которые может привести в действие любой обладатель спичек.

Литература к главе I

1. ЛОМОНОСОВ М. В. *Полное собрание сочинений*. Изд. АН СССР. Т. 10, М.-Л.: 1957, с. 392-393.
2. LI CH'IAO-P'ING. *The Chemical Arts of old China*. Publ. J. of Chem. Education, Pennsylvania, 1948, 214 p.
3. ФАЙДЫШ Е. А. *Измененные состояния сознания (краткий путеводитель по внутренним мирам)*. М.: фирма ДЭОС, 1993 г., 135 с.
4. MARSHALL A., *EXPLOSIVES. Their manufacture, properties, tests and history*. London: 1915, 624 p.
5. СОЛОВЬЕВ С. М. *Чтения и рассказы по истории России*. М.: Правда, 1989 г., с. 35.
6. ЛУКЬЯНОВ П. М. *История химических промыслов и химической промышленности России до конца XIX века*. Т. 5. История производства пороха и взрывчатых веществ. М.: Изд. АН СССР, 1961, 704 с.
7. СМЕРНОВ П. *История христианской Православной Церкви*. М.: Православная беседа, 1994, 172 с.
8. ШТРУБЕ В. *Пути развития химии*. (Пер. с нем.) Т. 1. М.: Мир, 1984, 239 с.
9. GUTTMANN O. *The manufacture of Explosives*. Vol. I. London, 1895, 348 p.
10. ФЕДОСЬЕВ В. И., СИНЯРОВ Г. Б. *Введение в ракетную технику*. М.: Оборонгиз, 1960, 506 с.
11. ESCHENBACHER A. *Die Feuerwerkerei. Oder die Fabrication der Feuerwerkskorper*. Wien, Beft und Leipzig, 1841, 271 p.
12. КРАСНОГОРОВ В. *Подражающие молниям*. М.: Знание, 1977, 192 с.
13. ГУРЕВИЧ Е. С., ГУРЕВИЧ С. С. *Спутник практика. Техно-химические рецепты и производственные советы*. М.: Госиздат, 1930, 1323 с. (изготовление фейерверков — с. 982-1031).
14. СОЛОДОВНИКОВ В. М. *Пиротехника. Производство и сжигание фейерверка*. М.-Л.: 1938.
15. ШИДЛОВСКИЙ А. А. *Основы пиротехники*. М.: Машиностроение, 1973, 320 с.

Взрываться лучше теоретически...

В рамках спецкурса «Термодинамика и кинетика быстрых экзотермических реакций», с 1989 г. проводимого мною в Специализированном учебно-научном центре МГУ (школа-интернат имени А.Н. Колмогорова для одаренных старшеклассников) школьники учатся теоретически предсказывать горючие и взрывчатые свойства индивидуальных веществ и их смесей. Любкой праведный учитель химии может возмутиться — ведь даже известная книга О. Ольгина и раздел в журнале называется «Опыты без взрывов». Но, как признано во всем мире, старшеклассников бесполезно пугать опасностью «внебрачных связей» — лучше научить их пользоваться противозачаточными средствами. Поэтому в данной и последующих статьях предполагается, что читатели явно уже что-нибудь поджигали и взрывали. Попробуем научиться объяснять такие реакции, проводить их с минимумом риска и красиво.

Для самой простой оценки горючих и взрывчатых свойств вещества требуются лишь элементарные химические знания. Например, вы раздобыли кусок магния или магниевое сплава, зажали его в тиски и производите разрыв металлических связей напильником. Вниз летят серебристые опилки, и вы уже представляете, как смешаете их с..., подожжете и.... Напильник случайно задевает тиски, выходя искры. Вдруг по кучке магниевых опилок пробегает волна бело-розового света, и вы ощущаете запах продуктов термического разложения стола.

— Ну это уж слишком! — скажете вы, вспоминая, с каким трудом удалось зажать магниевую стружку. А теперь еще вспомните, что даже железо и никель в виде мелких порошков бывают пирофорными (т.е. самовоспламеняются на воздухе). Скорее надо удивляться тому, что свешеннапильный магний обычно еще успевает дожидаться, пока вы его смешаете с....

Еще стандартный случай из жизни юных фанатиков огня и взрывов. Раздобыв рецепт и опробовав состав искристой свечи («бенгальский огонь»), вы решаете его усовершенствовать — например, сделать пламя голубым или сине-зеленым. Такой красивый цвет придают пламени галогениды меди. Вы добавляете к смеси нитрата, чугунных и алюминиевых опилок немного хлорной меди, и нужный эффект получен. У вас в руках уже полная спичечная коробка нового искристого состава. Но коробка почему-то горячая. Услышав легкое шипение и потрескивание, вы бросаете коробку подальше, и она летит, разбрасывая искры. Теперь представьте, что приготовленную смесь вы успели спрятать в любимый ящик под кроватью, где хранятся другие смеси, ракеты и взрывчатки...

А всего-то надо было помнить про железный гвоздь в растворе медного купороса, про то, что нагреванием обезводить полностью кристаллогидрат хлорной меди невозможно, и про то, что большинство реакций сопровождается выделением тепла...

Кстати, о тепле. Горением обычно называют самоподдерживающийся химический процесс, сопровождающийся выделением тепла и света.

Согласно более строгому определению, **горение** — процесс, при котором происходит превращение вещества или смеси веществ, сопровождающееся интенсивным выделением энергии и теплообменом с окружающей средой. Данное определение относится не только к химическим реакциям. В активной зоне атомных электростанций происходит именно горение ядерного топлива. Горение основано на способности некоторых превращений протекать с самоускорением за счет выделяющегося тепла или накопления активных частиц (*атомов* и радикалов в химических реакциях, нейтронов в ядерных реакциях). Далее мы рассмотрим только химические превращения.

При горении видимое световое излучение может почти отсутствовать, но тепло выделяется всегда. Нас интересуют лишь те реакции, в которых выделяется довольно много энергии. Реакции горения, протекающие в фейерверчных пиротехнических смесях, используются для получения световых эффектов, а также для совершения механической работы — выбрасывания искр и звездочек, полета ракет, движения «вертушек», «бабочек» и т.п. Очевидно, что, например, движение ракеты связано не только с выделением тепла, но и с образованием газов в результате горения. Одного понятия «теплоты» недостаточно для характеристики таких реакций.

Полное изменение энергии в результате горения пиротехнических смесей с образованием газообразных продуктов будет выражаться суммой внутренней (тепловой) энергии ΔU и энергии расширения газов $P\Delta V$. В химической термодинамике эту сумму называют **изменением энтальпии ΔH** :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V.$$

Рассматривая только тепловой эффект и механическую работу реакции — т.е. изменение энтальпии данной химической системы — можно оценить горючие и взрывчатые свойства веществ и их смесей. Химической системой в нашем случае является исходная пиротехническая смесь и продукты ее горения. Наряду со строгим термином «изменение энтальпии» мы будем выражаться короче: «энтальпия».

По определению, энтальпия есть теплота, поглощенная системой в реакции, плюс механическая работа, совершенная внешними силами над системой (как правило, при постоянном давлении). Так как при горении теплота и газы не поглощаются, а выделяются, энтальпия реакций горения всегда отрицательна. Примером механической работы при постоянном давлении (работа против внешнего давления) может служить разрыв оболочки взрывчатка пороховыми газами и достижение ими в результате совершения этой работы атмосферного давления. Вычислить изменение энтальпии реакции можно, не проводя саму реакцию, поскольку имеются табличные

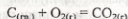
данные по стандартным энтальпиям образования химических соединений.

Стандартную энтальпию образования ΔH_{298}° вычисляют для химической реакции получения соединения из простых веществ (иногда неосуществимой на практике) при 25°C (298 К) и 1 атм. Из определения энтальпии следует, что простые вещества в наиболее устойчивой форме при данных условиях (в стандартном состоянии) имеют нулевое значение энтальпии. Например, элемент кислорода существует в виде двух простых веществ – газа кислорода O_2 и газа озона O_3 . Кислород составляет 20% воздуха и вполне устойчив при стандартных условиях. Озон O_3 – газ, запах которого можно ощущать во время грозы и вблизи мощных ультрафиолетовых излучателей. Этот газ образуется из кислорода в верхних слоях атмосферы под действием космических лучей и жесткого ультрафиолетового излучения солнца. Озон легко распадается с образованием кислорода. Озон – неустойчивая форма существования элементарного кислорода. Энтальпия реакции:



$$\Delta H_{298}^\circ = +285 \text{ кДж, или } 142,5 \text{ кДж/моль озона}$$

Поскольку $\Delta H_{298}^\circ = 0$ для кислорода O_2 по определению, энтальпия реакции, пересчитанная на 1 моль O_3 , и будет стандартной энтальпией образования O_3 . Положительное значение свидетельствует о затрате энергии (кислород + энергия) при образовании озона. Для образования углекислого газа из элементарных кислорода O_2 и графита (наиболее устойчивая форма углерода) экспериментально получено следующее значение:

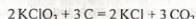


$$\Delta H_{298}^\circ = -394 \text{ кДж/моль}$$

Следовательно, при образовании CO_2 из наиболее устойчивых простых веществ энергия выделяется.

Пользуясь табличными значениями ΔH_{298}° для исходных соединений и продуктов реакции, легко определить энтальпию реакции. Для этого из суммы табличных значений энтальпий образования продуктов реакции надо вычесть соответствующие значения для исходных веществ с учетом коэффициентов в уравнении реакции.

Рассмотрим следующий пример:



$$\Delta H_{298}^\circ = ? \quad (1)$$

Необходимые данные (из таблиц):

	ΔH_{298}° , кДж/моль
$KClO_3$	-389
C	0
KCl	-437
CO_2	-394

С учетом коэффициентов в уравнении реакции получаем:

$$\Delta H_{298}^\circ = [2 \cdot (-437) + 3 \cdot (-394)] - [2 \cdot (-389) + (0)] = -1278 \text{ кДж}$$

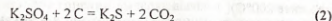
Большое отрицательное значение энтальпии указывает на возможность самопроизвольного протекания этой реакции.

Реакции, в ходе которых энергия выделяется в окружающую среду, называются экзотермическими. Для более объективной оценки возможности осуществления самоподдерживающегося процесса горения следует вычислить энтальпию реакции на 1 г исходной смеси:

$$\frac{-1278}{281} = -4,55 \text{ кДж/г}$$

Из практики известно, что устойчивое горение обычно возможно в смеси веществ, способной выделять при реакции не менее 1,5 кДж/г.

В процессе горения черного пороха среди многих других идет, например, такая реакция:



Попробуем вычислить заранее, будет ли гореть смесь сульфата калия с углем ($\Delta H_{298}^\circ = ?$):

Необходимые табличные данные:

	ΔH_{298}° , кДж/моль
K_2SO_4	-1439
K_2S	-387

$$\Delta H_{298}^\circ = [(-387) + 2 \cdot (-394)] - [(-1439) + (0)] = +257 \text{ кДж}$$

Положительное значение энтальпии говорит о том, что для осуществления этой реакции к реагентам необходимо *подвести* энергию, – следовательно, смесь сернокислого калия с углем не может гореть. Реакции, которые могут идти только с поглощением энергии из окружающей среды, называются эндотермическими.

Приведенные примеры показывают, что использование табличных данных позволяет экономить реактивы и не тратить время на приготовление неэффективных смесей.

Семь раз посчитай, один раз поджигай... (предсказываем последствия)

Вернемся к «фейерверчно-взрывчатой» теме. Мы категорически не будем рассматривать синтез и свойства индивидуальных взрывчатых веществ (тротил, гексоген, гремячая ртуть и т. д.). Красивые и, если очень хочется, громкие эффекты можно получить, пользуясь пиротехническими смесями, которые состоят из горючего и окислителя (источника химически связанного кислорода) с различными добавками. Законы приготовления и использования горючих смесей рассматривает пиротехника или, в переводе с греческого, «огненное искусство». Однако, прежде чем готовить смеси, следует оценить, во-первых, способность к горению, во-вторых, взрывоопасность смеси. Для простейшей оценки мы будем учитывать только тепловые эффекты возможных реакций.

Большинство пиротехнических смесей способны гореть без доступа воздуха, во многих случаях они представляют собой стехиометрическую, т. е. составленную в соответствии с соотношением масс по уравнению реакции, смесь горючего и окислителя.

Пиротехнические смеси должны быть:

- стойкими при длительном хранении;
- минимально чувствительными к механическим воздействиям (не загораться при случайном трении или ударе);
- не слишком легко воспламеняемыми (обычно температура зажигания не менее 200°C);
- не взрывчатыми (т. е. горение смеси без оболочки не должно переходить во взрыв);
- минимально токсичными (т. е. не содержать солей ртути, кадмия, таллия и т. п.);
- максимально однородными, сгорать равномерно с определенной скоростью;
- не очень дорогими.

Возможно, вам покажется странным, что далее могут быть упомянуты весьма экзотические вещества. Однако мне хорошо известно, что в нынешних условиях всеобщего разгильдяйства в руки юных химиков попадают самые невероятные реагенты, причем свойства многих из них в доступной школьникам литературе не описаны. К сожалению, происходит все больше случаев, когда неграмотное обращение с химическими продуктами, «найденными», например, в районе оборонных заводов, кончалось трагически.

Горючими в пиротехнических смесях могут быть очень многие вещества – от древесных опилок до порошка тугоплавкого металла вольфрама. Основные требования к горючему – газообразные, как правило, продукты сгорания и высокая температура, развиваемая при горении. Газообразные продукты дают при горении уголь, сера, органические вещества (например, древесные опилки, полимеры).

Порошки алюминия и магния не дают при горении газообразных про-

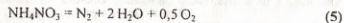
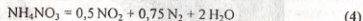
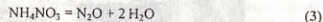
дуктов, но обеспечивают высокую температуру горения. Надо быть осторожным при использовании в качестве горючих особо мелких металлических порошков, которые часто очень легко самовоспламеняются. Порошок неизвестного металла, о котором вы знаете лишь, что он «только что с завода и здорово горит», может причинить большие неприятности. Более безопасны крупные (ок. 0,1 мм) металлические опилки, пролежавшие несколько дней на воздухе. При этом состав металла вы обязательно должны знать.

К другим опасным горючим относится фосфор. Воздержитесь от его использования в самодельных смесях. Категорически избегайте любых контактов с белым фосфором!

В качестве окислителей могут быть использованы тоже самые разнообразные соединения – от бертолетовой соли до гипса и гексахлортана. Окислитель должен сравнительно легко разлагаться, предоставляя кислород (в отдельных случаях – галоген) для окисления горючего. Термодинамический расчет важен именно для прогноза поведения окислителя в смеси. Дело в том, что некоторые окислители могут распадаться с выделением тепла даже без горючего. Происходящая при этом внутримолекулярная реакция нередко способна перейти от режима горения к взрыву (детонации). Смеси таких окислителей с восстановителями обладают повышенной чувствительностью к трению и удару. Конечно, для гарантированного предсказания способности к детонации требуется анализ всех кинетических, т. е. определяющих скорость реакции, параметров системы (энтропия и энергия активации, автокатализ и т. п.), однако окислители, неспособные к экзотермическому разложению, практически не детонируют.

Уточним терминологию: при горении выделяющаяся в зоне реакции теплота передается последовательно от слоя к слою смеси за счет теплопроводности и зона горения распространяется со скоростью от миллиметров до метров в секунду; при детонации химическое превращение распространяется от слоя к слою волноу сжатия (ударной волной) со скоростью до нескольких километров в секунду. Резкий скачок давления в зоне превращения вызывает бризантное действие взрывчатого вещества (дробление твердой окружающей среды).

В качестве условного эталона при предсказании опасности окислителя мы используем нитрат аммония. Известно, что это распространенное удобрение способно взрываться при определенных условиях, особенно если мощный детонатор (заряд бризантного взрывчатого вещества) действует на большую массу слежавшегося NH_4NO_3 . Вычислим энтальпии возможных реакций распада:



Необходимые табличные данные:

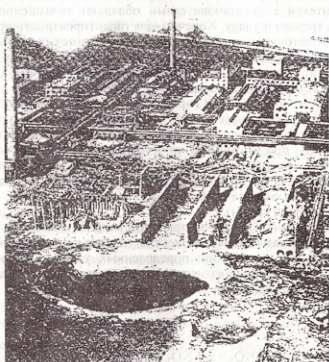
	ΔH_{298}° , кДж/моль
NH_4NO_3	-365
$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	-242
N_2O	+82
$\text{NO}_2(\text{r})$	+34

Пример расчета изменения энтальпии первой реакции (№ 3):

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [(+82) + 2 \cdot (-242)] - [(-365)] = -37 \text{ кДж}$$

Для второй реакции (4) аналогично получаем -102 кДж, для третьей (5) -119 кДж на 1 моль исходного нитрата аммония. Из расчетов видно, что увеличение в продуктах реакции доли простых веществ O_2 и N_2 (у которых по определению $\Delta H_{298}^{\circ} = 0$) вместо эндотермичных оксидов азота приводит к росту общего количества выделившейся теплоты.

Полученные данные можно проиллюстрировать экспериментом.



Илл. 4. После взрыва в Оппау.

Первый крупный «эксперимент» проведен на складе химического завода в Оппау (Германия, 1921 г.). При попытке раздробить слежавшуюся массу смеси нитрата и сульфата аммония небольшими зарядами динамита эта

масса взорвалась (сдетонировала), в результате погибло около 1000 человек, были разрушены сотни зданий.

С тех пор произошло более 40 описанных в литературе крупных аварий, связанных с детонацией нитрата аммония. Мы в своих экспериментах будем использовать небольшие количества нитрата аммония, для которых детонация невозможна.

Как вам, наверное, известно, чистая аммиачная селитра не горит. Химики знают, что многие реакции ускоряются и легче начинаются в присутствии добавок специальных веществ — катализаторов. Так, если к нитрату аммония добавить дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (катализатор) в количестве 5-8% от массы нитрата, то полученная смесь легко загорается и горит без видимого пламени, выделяя оксиды азота (эксперимент описан ниже).

Совсем не лирическое отступление

Теперь нужно подготовиться к самостоятельным практическим работам. Для записей результатов своих экспериментов заведите лабораторный журнал — блокнот или общую тетрадь.

Лучше всего проводить все описанные далее эксперименты в оборудованном помещении (школьный химкабинет, лаборатория местного института) под руководством взрослого химика (учителя химии).

Все пиротехнические эксперименты сопровождаются выделением дыма и специфических запахов, поэтому домашняя кухня для них абсолютно непригодна.

С самого начала приучите себя

жестко придерживаться следующих правил

Перед началом любой из практических работ внимательно прочитайте все ее описание, чтобы подготовить необходимые оборудование и вещества до начала работы.

1. Каждый компонент смеси должен быть растерт в ступке отдельно, если специально не говорится о возможном совместном измельчении веществ. Для хлоратов и перхлоратов всегда используйте отдельные надписанные ступки и пестики.

2. Готовые смеси храните в пластмассовых банках. В крайнем случае можно пользоваться стеклянными баночками от детского питания (50 мл), но никогда не храните горючие смеси в стеклянной посуде с притертыми пробками.

На каждую банку сразу наклеивайте этикетку с указанием состава смеси (записывайте полный состав, а не условные шифры) и даты приготовления. Банки с готовыми смесями сразу убирайте с рабочего места.

Готовые пиротехнические изделия (ракеты, фонтаны и пр.) храните отдельно от банок со смесями.

3. Испытание образцов смесей можно проводить на расстоянии не ближе 2 м от горючих предметов (бумага, ткань и т. п.); в случае гранулированных смесей радиус опасной зоны увеличивается до 5 м. Масса образца

для испытания около 0,1 г, если не оговорено большее количество. Обычно смесь для сжигания насыпают на несгораемую подставку (кирпич, керамическая плитка) конической кучкой диаметром 8-10 мм, высотой 4-5 мм. Обязательно пользуйтесь защитными очками или маской!

Данные правила безопасной работы не являются искусственно придуманным занудством – они основаны на личном опыте и на опыте работы факультата по пиротехнике в Специализированном учебно-научном центре МГУ (интернат имени А. Н. Колмогорова), а также летних школ. В них нет ничего лишнего. Поэтому перечисленные правила соблюдать необходимо.

Внимание!

Описанные в книге эксперименты и изделия безопасны при условии строгого соблюдения предлагаемых методик и правил.

Автор не может отвечать за результаты экспериментов по теме данной книги, проведенных без квалифицированного руководителя в домашних условиях.

Необходимое оборудование

- 1) Весы с разновесами – точностью 0,1 г, максимальная навеска 100 г.
- 2) Фарфоровые ступки с пестиками. Наилучшими являются ступки диаметром около 20 см. К каждой ступке, кроме пестика, нужно заготовить скребок из тонкого листа упругого металла с закругленными краями – для соскребания перетирасмой смеси со стенок ступки. Длина скребка 12-15 см, ширина – 3-4 см.
- 3) Несгораемые подставки для сжигания пробных образцов смесей. Для этого пригодны керамические плитки, кирпичи, листы металла.
- 4) Для изготовления и монтажа фейерверочных изделий понадобятся бумага, водорастворимый клей (лучше всего – ПВА), ножницы; минимальный набор слесарного инструмента, тонкий листовой металл, мягкая проволока, толстые («суровые») нитки. Некоторые специальные приспособления можно изготовить самим по приведенным ниже описаниям.

Минимальный необходимый набор реактивов

1. Азотнокислый калий – 1 кг
2. Сера черная – 200 г
3. Азотнокислый барий – 200 г
4. Азотнокислый стронций – 100 г
5. Азотнокислый натрий – 100 г
6. Гексаметиленetetрамин (уротропин) – 200 г
7. Перхлорат (или хлорат) калия – 50 г
8. Поливинилхлорид жесткий (для порошка) – 50 г

9. Магниевый сплав (для опилок) – 100 г

10. Чугун хрупкий (для опилок) – 200 г

11. Сухой декстриновый клей – 100 г

12. Основной карбонат меди – 50 г

Ниже будут приведены методы получения некоторых из перечисленных веществ из других, иногда более доступных реактивов.

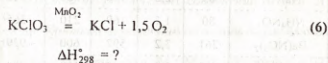
Теперь можно начать самостоятельные эксперименты.

Эксперимент 1

а) Попробуйте поджечь кучку нитрата аммония. Эта соль гореть не будет, однако прилипшие к спичке крупинки дают в пламени вспышки, характерные для легко разлагающихся окислителей.

б) Тщательно смешайте и разотрите 5 г нитрата аммония и 0,3-0,4 г дихромата калия. Около 1 г полученной смеси насыпьте конической кучкой на несгораемую подставку и попробуйте поджечь ее вершину. Достаточно сухая смесь загорается сразу и горит без пламени, выделяя окислы азота (опыт проводить под тягой или на свежем воздухе!). Опыт можно повторить, поместив то же количество смеси на кусок картона (под картоном – несгораемая подставка). Картон под кучкой смеси обычно даже не обугливается из-за низкой температуры горения.

Теперь попробуем теоретически предсказать поведение в горючих смесях когда-то очень любимого пиротехниками окислителя – бертолетовой соли (хлорат калия или калий хлорноватокислый). В присутствии катализатора (диоксид марганца MnO_2) хлорат калия легко разлагается:



Необходимые для расчета данные приведены ранее (см. расчет по уравнению 1).

Расчет показывает, что реакция (6) экзотермична:

$$\Delta H_{298}^\circ = -48 \text{ кДж}$$

Смеси горючих с хлоратом калия чувствительны к трению и удару, поэтому данная соль сейчас почти не применяется в пиротехнике, за исключением производства спичек.

Эксперимент 2

Возьмите несколько кристалликов хлората калия (около половины спичечной головки по объему) и разотрите в чистой ступке. В другой ступке разотрите столько же (по объему) серы. В ступку с серой высыпьте растертый хлорат, тщательно перемешайте его с серой скребком. Объем смеси –

не более стичечной головки! Затем пестиком «размажьте» смесь на площади 2-3 см² и разотрите ее с нажимом. Смесь взрывается с сильным звуком. Этот эксперимент показывает, что для растирания хлоратов (а также перхлоратов) нужно всегда пользоваться отдельными надписанными ступками и пестиками – см. правила безопасности.

Если при рассмотрении какой-либо реакции предварительный расчет показал, что окислитель способен к экзотермическому разложению или требует для своего разложения небольшой энергии (энтальпия реакции разложения не больше +50 кДж/моль), то совместное растирание его с горючими опасно!

Рассмотрим теперь основные свойства наиболее широко используемых окислителей и основных продуктов горения.

Таблица 1
Свойства окислителей

Вещество	Мол. масса	d , г/см ³	ρ вжж.	ρ разл.	ΔH°_{298} , кДж/моль	Содерж. активного кислорода %	Растворимость г/100 г воды	
							25°C	100°C
KNO ₃	101	2,1	336	400	-495	40	38	245
NaNO ₃	85	2,2	308	380	-468	47	91	176
NH ₄ NO ₃	80	1,7	169	210	-365	20	180	600 ⁸⁰
Ba(NO ₃) ₂	261	3,2	592	600	-979	30	9 ²⁰	34
Sr(NO ₃) ₂	212	2,9	645	600	-984	38	70 ²⁰	—
BaO ₂	169	5,0	—	700	-623	9	—	—
KClO ₄	139	2,5	525	530	-427	46	2,5	22
LiClO ₄	106	2,4	247	430	-375	61	60	123 ⁸⁰
NaClO ₄	122	2,5	480	480	-378	52	211	330
NH ₄ ClO ₄	117	1,95	—	270	-289	27	25	43 ⁸⁵
KClO ₃	123	2,3	360	250кг	-389	39	7,3 ²⁰	56
Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O	322	3,2	414	250кг	-1048	30	26 ¹⁵	105
Sr(ClO ₃) ₂	255	3,15	—	120	-744	38	174 ¹⁸	—

Примечания

- а) указана минимальная из найденных в справочниках температура разложения;
б) % активного кислорода указан для реакции с малоактивными горючими.

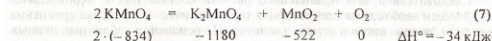
Таблица 2
Стандартные энтальпии образования
возможных продуктов реакции горения

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль
N ₂ O	+82	K ₂ S	-387
NO	+90	K ₂ CO ₃	-1153
NO ₂	+34	CaSO ₄	-1436
Al ₂ O ₃	-1676	MgO	-602
BaO	-548	Na ₂ O	-415
BaCl ₂	-844	NaCl	-411
BaS	-456	Na ₂ S	-359
BaSO ₄	-1459	Na ₂ CO ₃	-1129
H ₂ O (газ)	-242	SO ₂	-297
Fe ₂ O ₃	-822	CO	-110
K ₂ O	-362	CO ₂	-394
KCl	-437	SrCl ₂	-834

Таблицы составлены на основе следующей литературы:

- Ефимов А. И. и др. Свойства неорганических соединений. Справ. Л.: Химия, 1983 – 392 с.
- Гороновский И. Т. и др. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова Думка, 1987 – 829 с.
- Шидловский А. А. Основы пиротехники. М.: Машиностроение, 1973 – 320 с.

Вы, наверное, заметили, что в таблицах 1 и 2 не упоминается любимый «дворянами пиротехниками» перманганат калия. Распад этой соли также экзотермичен:



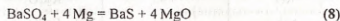
Но в данном случае решающее значение имеет автокатализ – ускорение реакции продуктами распада. Поэтому смеси с перманганатом горят неустойчиво, а во многих случаях способны к самовоспламенению.

Не используйте «марганцовку» в самодельных смесях – а если уже наметали, не храните эти смеси долго!

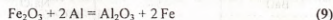
Пользуясь таблицами 1 и 2, вы сами можете определить тепловые эффекты разложения окислителей и их реакций с различными горючими. Из

перечисленных окислителей наиболее опасными (экзотермический распад) являются нитрат и перхлорат аммония. Интересно отметить, что горение смесей с аммониевыми солями происходит обычно медленнее, чем с аналогичными солями калия и натрия. Причину этого мы рассмотрим ниже.

Термохимический расчет показывает, что в случае высокоэнергетических горючих (Mg, Al) окислителями могут быть почти любые соли кислородсодержащих кислот или оксиды:

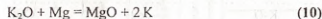


$$\Delta H^\circ = -1405 \text{ кДж}$$



$$\Delta H^\circ = -854 \text{ кДж}$$

Кроме того, из табличных данных следует, что, поскольку образование 1 моль оксида магния энергетически более выгодно, чем 1 моль оксида натрия или калия, смесь нитрата щелочного металла с избытком магния должна давать при горении пары щелочного металла:



$$\Delta H^\circ = -240 \text{ кДж}$$



$$\Delta H^\circ = -1311 \text{ кДж}$$

Последняя реакция подтверждена экспериментально. Реакции (10) и (11), казалось бы, противоречат имеющемуся в любом школьном химкабинете «Ярду активности металлов». Дело в том, что «ряд активности металлов» действителен только по отношению к металлам и водным растворам их солей с концентрацией около 1 моль/л при 25°C. Для высокотемпературных реакций между твердыми веществами нужно учитывать другие факторы, прежде всего энтальпию процесса.

Следовательно, для правильного расчета состава новой пиротехнической смеси необходима элементарная термохимическая проверка уравнения реакции, положенного в основу расчетов. На основании табличных данных легко показать, что для смесей нитратов натрия и калия с магнием в правой части уравнения нужно записывать свободные щелочные металлы; если же окислителями являются перхлораты, процесс их разложения остановится на хлоридах щелочных металлов.

Итак, уважаемые читатели, у нас появилась возможность предсказать для не приготовленной еще смеси, будет ли она гореть. Можно даже оценить, насколько горячим будет наше теоретическое пламя. Однако термохимический расчет ничего не позволяет сказать о скорости реакции горе-

ния. И здесь теория работает гораздо хуже. Например, полетам «Шаттла» и «Бурана» предшествовало многолетнее изучение очень сложного процесса взаимодействия водорода с кислородом, включающего множество стадий и промежуточных продуктов. Даже современные компьютеры не позволяют провести полный теоретический кинетический расчет (т.е. расчет скорости реакции) в известной почти полтора тысячелетия трехкомпонентной системе – черном порохе. Ведь при его сгорании получаются десятки относительно стабильных продуктов (сравните с системой водород-кислород).

Тем не менее, предварительная оценка скорости горения смеси необходима. Например, если вы задумали изготовить твердое топливо для модели ракеты по собственному рецепту, желательно заранее прикинуть скорость горения смеси в рыхлом и спрессованном виде и, что очень важно, оценить зависимость скорости горения от давления. Разумеется, вы сумеете рассчитать, пользуясь уравнением реакции и газовыми законами, объем продуктов сгорания на единицу объема смеси, – от этого зависит главная характеристика ракетного топлива – удельный импульс тяги.

Будет тлеть или взорвется? О скорости реакций горения

Чтобы понять процессы, происходящие в пиротехнических смесях в момент зажигания и последующего горения, нужно провести несколько экспериментов.

Для последующих экспериментов нам понадобится древесный уголь. Иногда начинающие пиротехники ошибочно считают, что лучше всего использовать активированный уголь аптечных таблеток или противогазной коробки. Забегая вперед, сообщу по большому секрету, что из такого, тщательно очищенного угля, хорошую пиротехническую смесь сделать не удастся. Активированный уголь содержит слишком мало минеральных и органических примесей, имеющих большое значение в процессах горения. В то же время наличие адсорбированных соединений в отработанном угле из воздухоочистителей (кухонный, противогазный, из холодильника и т.д.) может не только ухудшить горение, но и в прямом смысле отравить атмосферу над ступкой в процессе измельчения.

Для приготовления древесного угля нам потребуются: древесина лиственных пород (ветки ольхи, липы, ивы, тополя, лучше весенней рубки), одна или несколько высоких жестяных (не алюминиевых) консервных банок с отогнутыми, но не оторванными крышками и, разумеется, костер. Заполните банки плотно ветками без коры, прикройте крышки, оставив минимальные щели. Поместите банки в середину хорошо прогретого костра (в котором уже много тлеющих углей). Допустимый нагрев банки – до еле заметного красного каления стенок. После того, как перестанут гореть выходящие из щели газы и пары, банку можно вынимать из костра. Скорее всего, у вас получится уголь категории «бурый» (см. табл. 3).

Таблица 3
Сорта древесного угля

Сорт древесного угля	Содержание углерода, % по массе	Температура обжига, °C
Черный	80 – 85	350 – 450
Бурый	70 – 75	280 – 320
Шоколадный	52 – 54	140 – 175

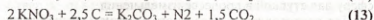
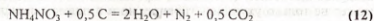
Со второй-третьей попытки вы научитесь получать равномерно обожженный уголь достаточно высокого качества.

Возможно, вас заинтересует, что же еще, кроме углерода, входит в состав древесного угля. Прежде всего, это несгоревшие остатки целлюлозы (природный полимер состава $(C_6H_{10}O_5)_n$) и неорганическая зола (в основном карбонат калия) – 2-5%. Для расчетов иногда используют «формулу» древесного угля C_6H_7O .

Теперь можно попробовать сделать горючую смесь на основе нитрата аммония. Вполне возможно, что из всех нитратов именно аммиачная селитра NH_4NO_3 была первым твердым окислителем, доступным древним пиротехникам. Эта соль получается в виде светлой корки на почве вокруг гниющих органических остатков в условиях сухого жаркого климата. При последующей варке с поташом K_2CO_3 (золой) и многократных перекристаллизациях из «селитряной земли» получали нитрат калия KNO_3 . Описанные ниже эксперименты помогут нам понять, почему не удалось изобрести порохов на основе неочищенной «селитряной земли», состоящей в основном из нитратов аммония и кальция.

Эксперимент 3

а) Готовим примерно по 5 г каждой смеси для проведения реакций в соответствии с уравнениями:



Угля нужно взять в 1,5 раза больше по сравнению со стехиометрическим количеством (поправка на неидеальность перетирания и на наличие «воды» и минеральных солей в угле). В обоих случаях можно перетирать совместно нитрат с углем.

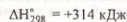
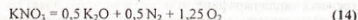
Нитрат калия во второй смеси можно заменить нитратом натрия (но не аммония!). Для этого, пользуясь таблицей 1, нужно пересчитать массу окислителя, исходя из содержания активного кислорода. Пример такого расчета: 4 г нитрата калия содержат 40% или 1,6 г активного кислорода. Если оставить неизменной массу горючего (1 г угля), то потребуется масса нитрата натрия, содержащего 47% активного кислорода: 1,6 г : 0,47 = 3,4 г.

Пример расчета смеси:

Из уравнения (12) получаем соотношение масс $NH_4NO_3 : C = 80 : 6$. С поправкой (массу чистого углерода умножаем на 1,5 – см. табл. 3) 80 : 9 или 4 г соли и 0,45 г угля.

б) После тщательного (не менее 10 минут) перетирания каждой из смесей насыпаем их двумя одинаковыми кучками по 0,1 г и поджигаем. Чтобы убедиться в достаточном перемешивании компонентов, растираем каждую из смесей еще по 15 минут и снова сжигаем образцы. Сравниваем длительность горения, записываем результаты в рабочий журнал.

Результаты эксперимента 3 выглядят странно: явно взрывчатая смесь нитрата аммония с углем (такая смесь действительно может сдетонировать при мощном инициирующем взрыве) едва горит. А нитрат калия требует затраты энергии для разложения:



Но смесь нитрата калия (натрия) с углем горит во много раз быстрее, чем смесь нитрата аммония с углем.

Если вы внимательно наблюдали за образцами смесей, то могли заметить, что смесь с нитратом аммония загорелась все-таки легче. Сравним энтальпии реакций 12 и 13. Для реакции 12 получаем:

$$[(2 \cdot (-242)) + (0,5 \cdot (-394))] - [-365] = -316 \text{ кДж};$$

для реакции 13:

$$[(-362) + (2,5 \cdot (-394))] - [2 \cdot (-495)] = -357 \text{ кДж}.$$

Но надо учесть, что первое значение относится к 86 г смеси, а второе – к 232 г. На 1 килограмм стехиометрической смеси нитрата аммония с углем получаем энтальпию – 3674 кДж, а на 1 кг нитрата калия с углем – 1539 кДж.

Следовательно, рассмотрение только энергетического эффекта (энтальпии) реакции недостаточно для предсказания скорости процесса. Однако расчет энтальпии позволил предсказать возможность осуществления эксперимента 1. Тот же расчет достоверно позволяет утверждать, что никакой катализатор не поможет осуществить самопроизвольное протекание реакции (14), так как катализаторы ускоряют только «разрешенные» по энергии реакции.

Для предсказания горючих свойств смеси нам необходимо использовать методы двух разделов физической химии – химической термодинамики (возможность реакции, вероятные продукты и тепловой эффект) и химической кинетики (скорость и механизм процесса). В настоящее время строгие теоретические расчеты скорости реакции возможны только для газофазных реакций, когда газами являются все исходные вещества и все продукты реакций. Мы же собираемся анализировать процессы в гетерогенных системах (механическая смесь двух или более твердых веществ). Поэтому нам придется руководствоваться больше «здоровым химическим

смыслом), чем строгими математическими выкладками. В постижении этого «физико-химического смысла» процессов горения помогут описанные ниже эксперименты. Для начала исследуем простой и безопасный горючий объект – свечу (годится любая – парафиновая, стеариновая, восковая).

Эксперимент 4

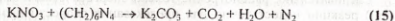
Очень медленно подносите горящую спичку к фитилю свечи, внимательно наблюдайте за ним. Парафин сначала расплавится, затем «задымится» – вы увидите туман его остывающих паров. Только после этого «свеча загорится», – т.е. вспыхнут пары вокруг фитиля. Попробуйте теперь спичкой зажечь кусок парафина, лежащий на несгораемой подставке. Даже после плавления это вам не удастся до тех пор, пока уголек от горящей спички не коснется капли парафина.

Следовательно, твердый и жидкий парафин на воздухе не горит – горят его пары, источником которых у свечи является тонкий, хорошо прогреваемый фитиль.

Для следующего эксперимента нам понадобится легко испаряемое без плавления, т.е. возгорающееся (сублимируемое) горючее. Лучшее всего использовать гексаметиленetetрамин (уротропин), который обычно продается в магазинах туристических и хозяйственных товаров под названием «сухое горючее» или «твердый спирт». Для его поджигания требуется прогреть таблетку до начала возгонки паров уротропина. Если погасить кусочек «сухого горючего», от него поднимается туман остывающего пара с характерным запахом.

Эксперимент 5

Приготовьте около 2 г стехиометрической смеси нитрата калия (натрия) с уротропином. Для расчета используйте уравнение реакции, которая выражается схемой:



Проверьте себя – после округления масс должно получиться отношение масс нитрата калия и уротропина примерно 5:1. Растирание этой смеси удобнее начать с уротропина. Для навески до 10 г возможно совместное растирание. После перетирания насыпьте на несгораемую подставку около 0,1 г смеси. Попробуйте поджечь смесь, медленно поднося сверху горящую спичку. Затем возьмите по 0,5 г смеси нитрата калия с углем (эксперимент 3), смеси нитрата с уротропином и тщательно их перемешайте. Снова попробуйте поджечь кучку «гибридной» смеси. В своем лабораторном журнале запишите составы смесей и характер их горения. Оставшиеся смеси высыпьте в банки с этикетками.

Если вы растерли исходные смеси достаточно тщательно, то смесь с углем сгорела быстро, но трудно загоралась; в смеси с уротропином сначала мог загореться уротропин (слабое малоокрашенное пламя) и даже почти весь сгореть до начала совместного горения с селитрой; «гибридная» смесь

загорелась легко и сгорела довольно быстро, хотя медленнее, чем смесь с углем. Теперь подумайте – какая может быть связь между экспериментами 3, 4 и 5? От чего зависит способность смеси к воспламенению и скорость горения?

Наши эксперименты можно продолжить в направлении уменьшения летучести горючего.

Эксперимент 6

Попробуйте приготовить смесь с нитратом калия, описанную в эксперименте 3, заменив древесный уголь графитом. Для этого можно использовать анодные стержни из старых батареек. Содержание углерода в них выше, чем в древесном угле, но летучие органические примеси полностью отсутствуют. Зажечь образец такой смеси нелегко, зато тепловой эффект реакции будет выше, чем при использовании древесного угля. Органические примеси в древесном угле содержат связанный кислород (вспомните формулу целлюлозы) и поэтому имеют относительно небольшую теплоту сгорания.

Итак, наши эксперименты показывают, что реакции горения пиротехнических смесей начинаются не в твердой смеси, а чаще всего в жидком или газовом слое, который образуется над смесью при ее нагревании. Для зажигания смеси селитры с углем нам понадобилось сначала расплавить селитру. Аммиачная селитра плавится гораздо легче, чем калийная или натриевая (табл. 1), поэтому ее смесь с углем загорается легче, чем смесь калийной селитры с углем.

Быстрая экзотермическая реакция горения происходит в газокапельном слое над твердой смесью, образованном газообразными и жидкими продуктами сгорания, парами азотной кислоты и аммиака (продукты распада нитрата аммония), жидкими микрокаплями оксида, нитрата и нитрита калия (калийная селитра). Однако для осуществления этой быстрой реакции необходимо разогреть поверхность твердой смеси до температуры испарения наиболее летучих веществ. Скорость этого разогрева определяется соотношением тепловыделения в газокапельном слое и теплотрат на плавление и испарение исходных веществ.

Смесь с легко сублимирующимся уротропином загорается гораздо легче, но при этом значительная часть тепла, выделяющегося в реакции, расходуется на возгонку горючего – селитра плохо прогревается, ее разложение происходит медленно. Медленное горение смесей с аммиачной селитрой также связано с тем, что возгонка соли аммония охлаждает поверхность твердой смеси. Много тепла уносится и парами воды. «Гибридная» смесь в эксперименте 5 сочетает легкость загорания уротропина и высокую теплоту горения угля, поэтому горение происходит достаточно быстро.

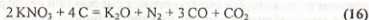
Общие выводы. Реакция горения пиротехнической смеси обычно начинается в газовом или жидком слое над поверхностью смеси; горение происходит в газовом или газокапельном слое у поверхности твердой смеси; скорость горения смеси определяется сочетанием процессов плавления,

испарения, выделения тепла в зоне реакции, расходом его на перечисленные эндотермические фазовые переходы и уносом энергии продуктами с высокой теплоемкостью (вода). Короче говоря, на поверхности твердой или жидкой смеси энергия в основном расходуется; над поверхностью происходят экзотермические реакции, определяющие выделение энергии системой в целом. Отсутствие в смеси легко испаряемых веществ ухудшает воспламеняемость, но их слишком легкое испарение приводит к «отрыву» зоны экзотермических реакций от поверхности, что замедляет горение.

Главная пиротехническая смесь

Уже в наших первых экспериментах (№ 3-5) мы добились такого результата, к которому древние пиротехники шли сотни лет. Знание химии и расчеты по уравнениям реакций помогли нам совершить этот исторический скачок.

Используя древесный уголь с невысокой степенью обжига («шоколадный»), в прошлом веке производили двухкомпонентный порох, состоящий из калиевой селитры и древесного угля. Состав его определяется формальным уравнением горения:



В этой записи «шоколадный» уголь приравнивается к чистому углероду. На самом деле из табл. 3 следует, что данный уголь является многокомпонентной смесью, и реальная реакция горения гораздо сложнее.

Более традиционные, в том числе использующиеся в настоящее время черные пороха содержат легколетучее горючее с достаточно высокой температурой сгорания – серу. Элементарная сера плавится при 119,3°C, кипит при 444,6°C, а уже при 260°C давление ее паров составляет 1300 Па (10 мм. рт. ст.).

Для большинства горючих соединений температура вспышки, при которой давление паров вещества достаточно для их воспламенения от внешнего пламени, соответствует давлениям их паров 1,3-5 кПа (10-30 мм. рт. ст.). Следовательно, в смеси серы, калиевой селитры и угля температура вспышки серы достигается до давления селитры (336°C, см. табл. 1). Температуру воспламенения такой смеси будет меньше зависеть от степени обжига угля.

Эксперимент 7

Добавьте к смеси нитрата калия с углем, оставшейся после эксперимента 3, предварительно растертую серу (около 10% от массы смеси). Затем разотрите совместно смесь с серой, не допуская ударов. Попробуйте теперь сжечь стандартный (0,1 г) образец смеси. Осторожно! Если смесь растерта достаточно тщательно, она сгорает очень быстро, – можно сжечь образец на куске бумаги, и бумага почти не обуглится. Можете себя поздравить с «изобретением» классического черного пороха.

Теперь можно экспериментально показать, что фейерверки существовали раньше пушек. Менее опасные «фейерверочные» эффекты горения мож-

но получить при использовании даже плохо растертых смесей на основе загрязненной селитры. Например, медленно горящие «японские огненные колосы» изготавливали из смеси нитрата калия, поваренной соли, серы и угля.

Эксперимент 8

Приготовьте смесь из 3,7 г нитрата калия, 0,5 г хлорида натрия, 1 г древесного угля и 1,5 г серы. Смесью можно растереть совместно, причем не так тщательно, как в экспериментах 7 и 11. При поджигании на несгораемой подставке 1-2 г смеси она образует пламенный шар, выбрасывающий искры.

Рассмотрим процесс приготовления древней горючей смеси с точки зрения современной химии. Как сказано в первой главе, черный порох появился после доведения до высокого уровня технологии производства и очистки калиевой селитры. Почему именно калиевой, а, например, не аммиачной?

Селитрами раньше называли некоторые соли азотной кислоты. Мы уже провели достаточно подробное теоретическое и экспериментальное сравнение аммиачной (NH_4NO_3) и калийной (KNO_3) селитр.

Судя по уравнению (12) и термохимическому расчету, нитрат аммония NH_4NO_3 – идеальный окислитель для пороховой смеси. К тому же, в отличие от нитрата калия (см. реакцию 13), в реакции (12) получаются только газообразные продукты – а ведь порох для производства метательного и реактивного действия должен давать при горении как можно больше газов на единицу массы. Но, как мы убедились, реакция (12) протекает гораздо медленнее, чем реакция (13). Основная причина – слишком легкое испарение нитрата аммония. Многие аммониевые соли способны возгораться. Возгонка эта является диссоциативной, т.е. аммиачная селитра при температуре выше 110°C начинает разлагаться (диссоциировать):



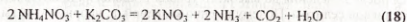
При 200°C давление паров над нитратом аммония составляет уже 839 Па, – равновесие заметно сдвинуто вправо. При более высокой температуре начинаются реакции аммиака с азотной кислотой (см. реакции 3, 4, 5). Но этим экзотермическим реакциям предшествует эндотермическая стадия возгонки, охлаждающая поверхность горящей смеси. В результате горение смесей на основе нитрата аммония происходит, в отличие от детонации тех же смесей, очень медленно. Кроме того, у аммиачной селитры есть еще одно нежелательное для пороха свойство.

Те из вас, кто видел эту соль, наверное заметили, что она всегда образует влажные комки – недаром аммиачную селитру, используемую для удобрения, гранулируют. Очень высокая гигроскопичность нитрата аммония не позволяет «держать порох сухим», поскольку данная соль «притягивает» пары воды из воздуха при относительной влажности более 67% (эта «гигроскопическая точка» соответствует относительной влажности воздуха над насыщенным раствором данной соли при 20°C). На практике целесообразно готовить пиротехнические смеси с солями, гигроскопическая точка которых ниже 75%. Гигроскопическая точка нитрата натрия составляет

77 %, нитрата калия – 92,5 %. В средней полосе относительная влажность воздуха часто превышает 80 % – при этом горючие смеси на основе натриевой и аммиачной селитры быстро отсыревают. А примесь влаги в горючей смеси, как вы помните, резко понижает скорость горения.

Следовательно, для будущих фейерверков придется доставать нитрат калия. В качестве удобрений в продаже чаще встречаются не калийная, а натриевая и аммиачная селитры. Их можно использовать для приготовления калийной селитры.

Для того, чтобы получить нитрат калия из аммиачной селитры, удобнее всего использовать карбонат калия (поташ), который продается в фотомагазинах. Приготовьте насыщенные растворы из рассчитанных количеств солей, слейте их и кипятите под тягой или на открытом воздухе:



Эта реакция происходила и в древних ямах-селитряницах, где органические остатки были перемешаны с золой, содержащей много поташа.

К сожалению, поташ как фотореактив сейчас мало доступен – полубарикаты вытеснены провяочными пунктами «Кодак». Но его можно получить по древней технологии из золь растений. Эта методика описана в «Химии и жизни» (№ 3 – 1986 г.):

Травяная зола может содержать до 50 % K_2CO_3 . Если взять 125 г золь подсолнечника или полыни, не содержащей черных частичек угля, то можно получить около 30 г сырого (грязного) поташа из подсолнечника и 10 г из полыни.

Порцию золь (125 г) нужно растворить в 0,5 л воды, вскипятить и горячий раствор профильтровать. Фильтровальная бумага для этой цели не пригодна, так как разрушается щелочным раствором. Лучше использовать стеклоткань. Фильтрат упаривают до появления на поверхности жидкости пленки кристаллов, дальнейшее высушивание можно провести в сушильном шкафу или на очень слабом огне.

Внимание!
Нельзя использовать алюминиевую посуду, так как защитная пленка оксида алюминия растворима в горячем растворе карбоната калия!

Сырой поташ обязательно нужно перекристаллизовать. Для этого его растворяют в горячей воде – 25 мл воды на 10 г грязной соли. После упаривания до половины объема и охлаждения до 65 °C выпадают кристаллы $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$. Полученным реактивом можно пользоваться для получения калийной селитры из аммиачной.

Для получения нитрата калия из натриевой селитры вам понадобится еще одно удобрение – хлористый калий KCl. При смешивании примерно

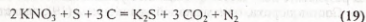
равных объемов насыщенных при 100 °C растворов хлорида калия и нитрата натрия вначале выпадает хлорид натрия, растворимость которого сравнительно мало зависит от температуры. После отделения горячего раствора от осадка и охлаждения раствора из него выпадают кристаллы нитрата калия. Данный процесс раньше использовался в промышленности для переработки залежей чилийской натриевой селитры. Полученный таким образом нитрат калия надо обязательно перекристаллизовать еще раз. Данную соль удобно чистить перекристаллизацией благодаря большой зависимости ее растворимости от температуры (см. табл. 1).

Итак, у нас есть все вещества для приготовления главной пиротехнической смеси – пороховой мякоти.

Состав черного пороха может меняться в широких пределах:

- нитрат калия от 62 % до 80 %;
- сера от 0 (см. выше) до 23 %;
- древесный уголь от 10 % до 20 %.

Пороха с повышенным содержанием угля выделяют больше энергии при горении. Увеличение содержания серы способствует влажостойкости. В то же время при слишком большом содержании серы ухудшается режим горения – испарение серы отрывает зону реакции от поверхности смеси. Безугольный порох, в отличие от бессерного, не существует. Формально горение наиболее распространенного порохового состава может быть описано уравнением:



Однако не забывайте, что содержание углерода в буром древесном угле не превышает 75 %. При анализе продуктов сгорания пороха, состав которого соответствует уравнению (19), обнаружено 8 твердых и 6 газообразных веществ, причем около 1 % газов (по объему) составляет водород. Это не удивительно, так как в типичном буром угле для ружейного пороха содержится до 3 % водорода и до 23 % кислорода, скорее всего, в составе фрагментов молекул целлюлозы.

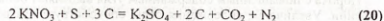
Таблица 4
Продукты сгорания черного пороха

Газы (31,5 % от массы пороха)						
Формула	CO_2	CO	N_2	SO_2	H_2	O_2
% объемн.	52,7	3,9	41,1	0,6	1,2	0,5
Твердые вещества (68,5 % от массы пороха)						
Формула	K_2CO_3	K_2SO_4	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KSCN	KNO_3	KOH
% масс.	27,0	56,6	7,6	1,0	0,9	5,2
						1,2
						0,5

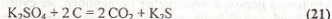
Данные таблицы 4 не являются строго определенными даже для одного состава пороха – состав продуктов зависит от условий горения. Поскольку основные экзотермические реакции горения пороха происходят над по-

верхностью твердой фазы, скорость его горения довольно сильно зависит от внешнего давления. С ростом давления зона высокой температуры приближается к поверхности твердой фазы – во-первых, из-за увеличения скорости реакций (она пропорциональна концентрациям реагентов в газе), во-вторых, благодаря увеличению теплопроводности газа. При уменьшении давления наблюдается противоположная картина. Например, стандартный огнеупорный (бикфордов) шнур на основе черного пороха в нитяной оплетке горит при атмосферном давлении со скоростью 0,9 см/с, а под давлением 3 МПа (30 атм) – 2,4 см/с. В диапазоне давлений 0,017–0,24 МПа (0,17–2,4 атм) скорость горения черного пороха и связана с давлением в формулу $u = 0,85 \cdot p^{0,5}$; при давлениях 0,4–3 МПа (4–30 атм) эта формула имеет вид $u = 1,21 \cdot p^{0,24}$.

Д. И. Менделеев указывал на существенное различие в составе твердого остатка при холостом и боевом выстрелах, отличающихся развиваемыми в стволе орудия давлениями. Холостой выстрел он предлагал описывать уравнением:



С ростом давления при боевом выстреле увеличивается доля вступившего в реакцию угля:



В результате получается формальное уравнение (19).

Состав пороха, описываемый уравнением (19), является наиболее быстрым горящим при прочих равных условиях; в дальнейшем мы будем называть его стандартным. При расчете такого состава масса древесного угля соответствует массе углерода по уравнению (19). Качество пороха зависит не только от состава, но и от степени измельчения и перемешивания компонентов, – в этом вы можете убедиться сами.

Эксперимент 9

Отвесьте нитрат калия, древесный уголь и серу в количествах, достаточных для приготовления около 10 г пороха стандартного состава. Полезно заранее раздробить имеющиеся запасы угля до зерен размером 2–5 мм. Сначала разотрите отдельно селитру и смесь угля с серой. Чистую серу лучше не растирать – она прилипает к стенкам ступки. Затем начинайте совместное растирание всех компонентов. Через каждые 10 минут достаточно интенсивного растирания и перемешивания отбирайте пробу для сжигания. Не забывайте в процессе растирания собирать смесь со стенок ступки скребком.

Собрав 3 пробы, последовательно сожгите их и сравните результаты. Если две последних пробы не отличаются по скорости горения, смесь растерта достаточно тщательно. Последняя проба массой 0,1 г должна сгорать на листе писчей бумаги, не поджигая его. Если по тонкому слою смеси в ступке провести пестиком с сильным нажимом, то не должны быть видны черные, желтые и белые полосы от нерастертых компонентов – угля, серы, селитры.

Изготовление черного пороха, как вы успели понять – достаточно тяжелая физическая работа. Не спешите, однако, механизировать ее, используя, например электрокофемолку. На бытовых мельницах можно измельчать древесный уголь, но ни в коем случае не серу и селитру, вызывающие сильную коррозию даже нержавеющей стали при интенсивном механическом воздействии. При совместном измельчении всех компонентов пороха на электрокофемолке возможно также его воспламенение от искры электродвигателя. Так что лучше сочетайте пиротехнику с культуризмом – развивайте с помощью пестика мышцы плечевого пояса.

Цветное пиротехническое пламя

Из всех фейерверочных эффектов самым впечатляющим является, пожалуй, цветное пламя. Существует огромное количество рецептов составов цветного пламени, но без понимания физики и химии «ответственных» за цвет процессов трудно выбрать нужный состав и тем более разработать его самому. Рассмотрим общие принципы получения цветного пламени.

У каждого любителя пиротехники есть заветная тетрадь со множеством ценнейших рецептов. Многие из них выписаны из добытых с трудом редких в настоящее время книг.

При подготовке раздела про цветное пламя автором испытано несколько десятков цветных составов, рецепты которых приведены в книгах начала века. Цвет пламени испытываемых «литературных» смесей сравнивался с пламенем составов, приготовленных в соответствии с теорией, основы которой излагаются ниже. Оказалось, что «теоретические» составы дают пламя с гораздо более чистым цветом, чем подобранные опытным путем многими поколениями пиротехников. Конечно, фейерверкерам прошлого не были доступны, например, перхлорат аммония, уротропин, поливинилхлорид и т. п. Но даже самые лучшие реактивы не помогут, если не понимать их роль в пиротехнической смеси.

Для понимания принципов приготовления составов цветного пламени нужно знать не только основы химии. Грамотная работа требует знакомства с основными понятиями квантовой механики – одного из самых молодых и сложных разделов физики и химии. Конечно, если вы располагаете современными рецептами и всеми необходимыми реактивами, можно обойтись и без сложных теорий. Но тогда малейшее отклонение от методики способно дать неожиданный результат.

Например, вы готовите последовательно составы желтого и синего пламени, каждый в строгом соответствии с рецептом. Зажигаете их – и оказывается, что оба состава дают желтое пламя. Если те же составы готовить в обратном порядке, то они дают при горении требуемые цвета пламени.

Знание теории не может, конечно, заменить практический опыт, но только вместе теория и практика дают то «чувство вещества», которое позволяет управлять химическими реакциями, в нашем случае – реакциями горения.

Итак, «пиротехнический» минимум квантовой теории.

Впервые понятие «квант» (порция) применительно к излучению было сформулировано Максом Планком в 1900 г. при создании теории излучения света нагретыми твердыми телами (эта теория позволяет, например, описать цвет нагретой спирали лампы накаливания). Для начала попробуем разобраться, с какой целью создавалась теория излучения и почему потребовалось делить излучение на порции. Можно выполнить простой эксперимент, для которого потребуется небольшая помощь учителя физики.

Эксперимент 10

Установите в кассету слайд-проектора слайд-шель, вырезанный из картона, и направьте свет на край стеклянной призмы. Призма отклонит видимый свет, причем из-за разного угла отклонения для разных длин волн на экране (можно на светлой стене или потолке) появится яркая радуга.

Такую радугу И. Ньютон, впервые описавший явление (17 век), назвал «spectrum» – видение (лат.). Сейчас спектром принято называть любой график (или фотографию), на котором изображены длины волн и энергия излучения, соответствующая каждой волне. Цвета в радуге соответствуют определенным длинам световых волн. Человеческий глаз видит в диапазоне волн примерно от 400 нм до 800 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Коротковолновый предел соответствует фиолетовому цвету, длинноволновый – красному. Точные измерения показали, что и солнце, и спираль лампы накаливания излучают невидимый глазом свет – с длинами волн меньше 400 нм (ультрафиолетовый) и больше 800 нм (инфракрасный).

Оказывается, лампа накаливания излучает энергию в очень широком диапазоне длин волн, причем большая часть излучения приходится на тепловые (инфракрасные) волны. Доля видимого света в общем потоке излучения такой лампы составляет не более 3%.

Теория Планка не могла объяснить, почему кванты излучения и цвет неоновый (и любой другой газоразрядной) лампы, в отличие от лампы накаливания, остаются неизменными при значительном изменении электрического напряжения, т. е. подводимой к излучателю энергии. Оставались также необъяснимыми спектры излучения газов и паров, которые, в отличие от спектров излучения твердого тела, представляют собой не радугу, а набор отдельных узких ярких полос. Очевидно, что необходимо было найти законы, по которым формируются кванты излучения в веществе. Когда система этих законов была создана в первой четверти нашего века, оказалось, что она позволяет объяснить и предсказать не только происхождение квантов, но и химические свойства веществ.

Чтобы все-таки не сильно отталкиваться от пиротехники, изложим теорию предельно кратко. Как вы, наверное, знаете, атом состоит из ядра и электронов. Воспользуемся самым примитивным модельным представлением об атоме – электроны вращаются по строго определенным орбитам вокруг ядра (рис. 1). Такая модель далека от реальности из-за своей простоты, но достаточна в данном случае. Будем упрощенно считать, что энергия электронов увеличивается с удалением орбиты от ядра. Если атому сообщить

некоторую избыточную энергию, то электроны могут перейти на новую орбиту (более дальнюю, согласно нашей модели). Атом с избытком энергии неустойчив, и электроны стремятся вернуться на исходные орбиты. При этом избыточная энергия может выделяться в виде кванта излучения, и энергия кванта строго равна разнице энергий электрона на двух орбитах.

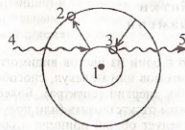


Рис. 1. Схема образования квантов излучения в атоме.

- 1 – ядро;
- 2 – возбужденный электрон;
- 3 – невозбужденный электрон;
- 4 – возбуждающая энергия;
- 5 – квант излучения.

действовать друг с другом, то получается широчайший набор квантов – от самых маленьких – «слабых» (тепловое излучение) до больших – «сильных» (ультрафиолетовое излучение). Чем больше частицы взаимодействуют в системе, тем больше относительное количество «слабых» квантов.

В результате, согласно этой теории, спектр излучения нагретого твердого тела будет казаться нам непрерывным из-за огромного числа близких по энергии квантов, в том числе и очень «слабых», возникающих при взаимодействии атомов и молекул. Спектр излучения возбужденного электрическим газом при небольшом давлении будет, наоборот, линейчатым, т. е. содержать не очень много различных по энергии квантов. Неон начинает излучать свет только в том случае, когда подводимая энергия становится достаточной для электронных переходов в его атомах, причем дальнейшее увеличение энергии обычно не приводит к появлению новых переходов с большей энергией (подводимое к лампе электрическое напряжение 220 В слишком мало для этого). Эксперименты показывают, что при увеличении давления возбуждаемого электричеством газа в спектре его излучения за счет взаимодействия между атомами или молекулами появляется все больше новых линий, и при высоком давлении газа спектр становится почти непрерывным, т. е. похожим на спектр твердого тела.

Какие же выводы мы можем сделать для пиротехники?

а) Цветные пламя могут дать только те составы, в пламени которых при горении образуются возбужденные атомы или молекулы определенного типа.

б) Как правило, тепловому возбуждению легче подвергаются молекулы, чем атомы, но на спектр излучения атомов меньше влияет состав смеси.

в) Присутствие в зоне горения твердых частиц способствует получению не линейчатого (цветного), а непрерывного (белый или желтоватый цвет) спектра излучения.

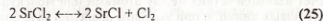
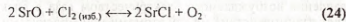
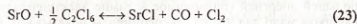
Принципы разработки смесей цветного пламени

Для получения пламени, ярко окрашенного в один из цветов видимого спектра, необходимо использовать излучение атомов или молекул, способных испускать кванты только в узких областях энергии (спектра). Более крупные частицы в горячей зоне пламени должны отсутствовать (или получаться в минимальном количестве). Отсюда следует общий принцип – состав цветного пламени должен представлять сочетание смеси, горящей в видимом диапазоне бесцветным пламенем, и добавки, выделяющей при данной температуре атомы или молекулы-излучатели. Энергия горения должна быть достаточной для возбуждения излучателя (на практике не менее 3,5 кДж/г смеси). Общее количество дыма при горении может быть велико, – главное, чтобы твердые частицы отсутствовали именно в горячей зоне пламени.

Рассмотрим способы получения конкретных цветов пламени.

Красное пламя. Возбужденные атомы лития испускают яркий красный (671 нм) и оранжевый (610 нм) свет в виде узких спектральных полос. Однако в пиротехнике литий практически не используется из-за относительно высокой стоимости его соединений; кроме того, все литиевые соли важнейших кислот-окислителей чрезвычайно гигроскопичны. Главный излучатель красного цвета пламени в пиротехнических смесях – монохлорид стронция SrCl. Эти частицы в результате термического возбуждения испускают кванты света с длиной волны 636, 648, 661, 674, 688 нм. Другие соединения стронция – оксид, а также монофторид и монобромид не дают интенсивного и чистого красного излучения в пламени.

Монохлорид стронция образуется в пламени по реакциям:



Эти процессы могут протекать только при недостатке кислорода. Оксид стронция образуется при разложении нитрата, карбоната или оксалата, используемых обычно в пиротехнике. Дихлорид стронция по гигроскопичности сравним с хлоридом кальция и в смесях не применяется. Поэтому последние из реакций маловероятны. Источником хлора в пиротехнике служит обычно хлорат калия KClO_3 , перхлорат калия KClO_4 или аммония NH_4ClO_4 , а также хлорорганические соединения. Из последних наиболее

доступен и безопасен (не дает летучих ядовитых паров) перхлорвинил в виде опилок (порошка).

Таким образом, составы красного огня должны содержать, кроме окислителя и горючего, соединения стронция (окислителем может быть нитрат стронция) и источник хлора. Пламя таких составов должно быть восстановительным, т. е. смеси содержать избыток горючего. Чистота цвета пламени, вычисляемая по формуле:

$$P = 100\% \cdot \frac{E_{620-760\text{ нм}}}{E_{400-760\text{ нм}}},$$

достигает 80 %. Это означает, что интенсивность $E_{620-760\text{ нм}}$ красного света составляет 80 % от интенсивности $E_{400-760\text{ нм}}$ всего видимого излучения пиротехники.

Желтое пламя. Желтый излучатель наиболее доступен. Им являются возбужденные атомы натрия, испускающие кванты света с длиной волны 589 нм. Выше 1000 °С большинство соединений натрия легко диссоциирует, и в пламени появляется линейчатый спектр излучения атомарного металла. В крупных городах улицы вечером освещают желтые натриевые лампы, в которых пары металла возбуждаются электрическим разрядом. Желтое пламя легко получить, если использовать в качестве окислителя натриевую селитру. Менее гигроскопичными будут составы с нитратом калия (калий дает в видимой области бледно-фиолетовое пламя). Эффективным источником атомов натрия в этом случае может быть его оксалат (несколько хуже – карбонат). Чистота цвета, вычисляемая по формуле:

$$P = 100\% \cdot \frac{E_{589\text{ нм}}}{E_{400-760\text{ нм}}},$$

достигает 80 %. В присутствии галогенов желтое излучение натрия ослабляется, что полезно для составов красного и зеленого пламени.

Зеленое пламя. Зеленый свет испускают возбужденные атомы таллия (535 нм), соединения бария, бора и меди. Однако соединения таллия чрезвычайно ядовиты, бор дает обычно малоинтенсивную окраску, диалогениды меди с зелеными полосами в спектре испускания достаточно гигроскопичны и несовместимы с более активными металлами (горючими и коррозийными изделиями). Оксид бария, его фторид и бромид содержат в спектре испускания много желтых полос. Наиболее эффективный излучатель – монохлорид бария BaCl (спектральные полосы излучения при 524, 523, 514, 513 нм). Реакции получения в пламени BaCl те же, что и в случае монохлорида стронция (см. выше). Поскольку, в отличие от стронция, мало гигроскопичным является не только нитрат бария, но и его хлорат, раньше были популярны составы на основе $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Но такие составы обладают высокой чувствительностью к механическим воздействиям, поэтому в настоящее время они не производятся. Пользуясь таблицами 1 и 2, вы можете сами сравнить по степени опасности хлорат бария с бертолетовой солью. Общие принципы создания составов зеленого пламени те же, что и для красного – наличие в смеси источника бария и хлора, недостаток окислителя.

ля. Чистота цвета составов зеленого пламени может достигать 80 %.

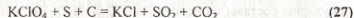
Синее пламя. В отличие от рассмотренных выше цветов, синее пламя имеет невысокую чистоту и интенсивность – оптимальные излучатели синего спектра не найдены. Синий цвет излучают возбужденные атомы индия (451 нм), сине-зеленый цвет придают пламени соединения цинка, сине-фиолетовый – соединения рубидия и галлия. Однако индий и галлий – редкие металлы, а излучатели на основе цинка малоинтенсивны. В современной пиротехнике синее пламя получают, используя в качестве излучателя моноклорида меди CuCl (спектральные полосы излучения при 429, 442, 476, 485, 488 нм). Моноклорид меди испускает кванты в синей части видимого спектра при температуре не выше 1200°C в восстановительном пламени. В современных составах синего пламени чаще всего используют смесь перхлората аммония с уротропином (избыток горючего) с добавкой моноклорида меди (несколько процентов по массе). Чистота цвета не превышает 30 %. Ранее для получения синего пламени использовали горючую смесь хлората калия с серой и 15–20 % малахита. В такой смеси сера обеспечивает выделение свободного хлора по реакции:



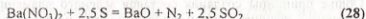
Добавки хлорорганических соединений позволяют обойтись без серы. При разработке составов синего пламени на основе соединений меди не забывайте, что последние реагируют с более активными металлами, особенно в присутствии влаги. Из-за невысокой спектральной чистоты синего пламени требуется тщательная очистка исходных реактивов от других цветообразователей, особенно соединений натрия. В составах синего пламени не применяют порошки магния и алюминия.

Перейдем теперь от общих принципов создания составов цветного пламени к более конкретным. Самыми простыми являются составы желтого пламени. Достаточно использовать в качестве окислителя нитрат натрия, добавив к смеси при необходимости замедлить горение соду или оксалат натрия.

Составы зеленого и красного пламени создают сходным образом. Например, вы хотите сделать состав зеленого пламени для фейерверка, проводимого в темное время суток. Для того, чтобы не слепить зрителей и не портить этим общее восприятие фейерверка, нужно использовать смеси с умеренной яркостью горения. Такие смеси не должны содержать порошков магния или алюминия. Обязательно наличие в смеси соли бария и источника хлора. Базовая горючая смесь в этом случае может быть составлена из перхлората калия, серы и угля:



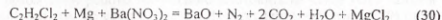
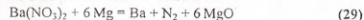
Рассчитайте также соотношение компонентов для реакции с участием нитрата бария:



После расчетов приготовьте объединенную смесь, в которой примерно 2/3 горючего расходуются по реакции (27). Горючего в смеси должно быть на 15–20 % больше по сравнению со стехиометрическим количеством. Перед приготовлением смеси обязательно проверьте древесный уголь на отсутствие окраски пламени. Смесь, составленная по уравнению (27), должна гореть слабо-фиолетовым пламенем. В процессе горения такой смеси в пламени присутствует хлор, образующийся по реакции, аналогичной (26). Для фейерверков, используемых в помещении, серу замените сахаром ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) или смесью сахара с крахмалом с соответствующим перерасчетом.

Внимание! Даже если вы пользуетесь не хлоратом, а перхлоратом калия, не перетирайте его совместно ни с какими горючими веществами! Смеси на основе хлората калия (бертолетовой соли) очень чувствительны к механическим воздействиям. Кроме того, при длительном хранении смеси, содержащей хлорат и серу, возможно ее самовоспламенение. Например, в Англии использование совместных смесей хлоратов и серы без разбавляющих и стабилизирующих добавок запрещено с 1894 г.

Для цветных составов, используемых в светлое время, а также для звездочек, поднимаемых ракетами на относительно большую высоту, следует использовать смеси, дающие более яркое цветное пламя. Такие смеси содержат порошок магния или его сплава с алюминием. В качестве источника хлора и окислителя используются хлорорганические соединения:



Уравнение (30) составлено для перхлорвинила, который может быть получен в виде порошка или смолы. Возможно использование полихлорвинила (поливинилхлорид ПВХ). Хотя гексахлорбензол и гексахлорэтан дают более чистый цвет, использовать их нежелательно из-за ядовитости и легкого испарения. Объединенную смесь готовят так, чтобы примерно 2/3 магния расходовалось по реакции (29). Количество нитрата бария надо уменьшить по сравнению со стехиометрическим на 15–20 %. Эта смесь загорится гораздо труднее, чем перхлоратная, – для звездочек понадобятся переходные зажигательные составы.

Совершенно аналогично зеленым готовят составы красного пламени. Следует только учесть несколько большую гигроскопичность нитрата стронция. Обычно чистота цвета красного пламени получается выше, чем зеленого. Нитраты стронция и бария можно заменить их оксалатами или карбонатами, но не хлоридами, так как последние образуют кристаллогидраты. В уравнениях 29–32 не приведены промежуточные реакции образования цветоизлучающих моноклоридов. Эти уравнения используют прежде всего для расчета массовых соотношений компонентов.

Правила создания составов синего пламени описаны выше.

При необходимости замедлить горение составов красного, зеленого и синего пламени удобно использовать небольшие добавки хлорида аммония

NH_4Cl , а также соответствующих карбонатов. Не забывайте, что наиболее вредными примесями в случае этих цветов являются соединения натрия — желтое излучение натрия «забивает» другие цвета.

Если вы используете для приготовления смесей цветного пламени одной и той же ступкой с пестиком, то смеси можно готовить, вытирая ступку сухой бумагой после каждой смеси, в следующем порядке:

синий → зеленый → красный → желтый цвета.

Для взвешивания компонентов смесей используйте лист бумаги на чашке весов, заменяя его при переходе к другому цвету. Перед приготовлением смесей обязательно проверяйте реактивы на чистоту пламени, высыпая их понемногу в пламя сухого горючего или спиртовки.

ФЕЙЕРВЕРОЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ

Теперь нашу предыдущую подготовку можно считать достаточной для начала работы над **пиротехническими изделиями**. Следующим этапом будет изготовление твердотопливного ракетного двигателя или «китайской огненной стрелы». Для ракеты необходимы топливо, корпус, средства безопасного воспламенения.

Кроме жесткого соблюдения приведенных ранее правил безопасности, следует помнить, что на всех этапах работы необходима абсолютная аккуратность. Корпуса с малейшим браком необходимо сразу откладывать, запальные средства — уничтожать. Никогда не пользуйтесь изделием для фейерверка, если не уверены в его правильном изготовлении.

Фейерверочная мякоть

На первом этапе работы необходимо заготовить не менее 100 г базовой пороховой мякоти. Ее состав отвечает формальному уравнению (19) (древесный уголь при расчете смеси по этому уравнению следует считать чистым углеродом). Получаемый расчетный состав (можно округлить цифры до целых процентов) соответствует рекомендуемому в литературе составу для «фейерверочной мякоти».

Заранее нужно приготовить древесный уголь (стр. 33) и, если необходимо, нитрат калия (стр. 34). Правила растирания описаны в эксп. 9 (стр. 42). Обычно предварительно размолотый до зерен не более 0,5 мм уголь растирают с серой, затем смешивают с селитрой и грубо растирают 5-10 минут в самой большой из имеющихся ступок.

Затем смесь высыпьте в банку с этикеткой «Недотертый состав...» и из этой банки берите небольшими порциями. В ступку диаметром до 20 см следует помещать не более чайной ложки смеси. *Если в ступку насыпать слишком много смеси, ее гораздо труднее растереть до нужной степени измельчения!* Эти порции смеси тщательно, с усилием растирайте 20-30 минут, регулярно снимая со стенок ступки скребком. В результате обычно получается смесь, не поджигающая бумагу при испытании (см. эксп. 9). Такая смесь пригодна для дальнейшей работы. Ее хранят в пластмассовой посуде с этикеткой.

Стопины

Удачный запуск ракеты невозможен без надежных средств безопасного поджигания топлива. Поэтому займемся приготовлением огнепроводного шнура-запала. Достаточно простой и надежный шнур получается из нитяной основы с обмазкой из пороховой мякоти. Такой вид запала называется в пиротехнике **стопином**. Сначала заготовьте хлопчатобумажные нити. Особенно хорошие нити получаются из старой бельевой веревки. Новая веревка или нитка гораздо хуже впитывает раствор селитры. Кусок крученой (не плетеной) веревки длиной до 1 м пропитайте насыщенным при комнатной температуре раствором нитрата калия и высушите. Затем разделите веревку на пучки нитей по 5-7 штук в каждом.

К фейерверочной мякоти добавьте нитрат калия в количестве 5% от массы мякоти, смесь снова тщательно разотрите. Добавьте к смеси при размешивании немного воды, чтобы получилась масса с густотой сметаны. Полезно добавить в водную мякоть казеиновый клей по 2-3 капли на каждые 5 мл массы. Аккуратно поместите в эту массу пучок нитей, прижимая палочкой нити ко дну сосуда. Затем осторожно вытяните пучок нитей, покрытый пороховой мякотью, — удобно вытягивать его сквозь специально сделанную пластмассовую лопатку с треугольным вырезом на нижнем торце, прижимая этой лопаткой ко дну. Пучок проходит сквозь вырез лопатки, при этом избыточная мякоть снимается.

Полученные стопины подвесьте вертикально для просушки. Густота массы для обмазки нитей должна быть такой, чтобы при сушке со стопинов не капала вода. Оптимальная толщина готовых стопинов — 2-3 мм. Просушенные стопины нарежьте на куски, удобные для хранения — обычно около 20 см длиной.

При перегибаниях стопины могут осыпаться и станут тогда ненадежными. Чтобы этого не произошло, можно оклеить их тонкой бумагой. Пapiрсную бумагу, пропитанную разбавленным казеиновым клеем (можно использовать другие водорастворимые клеи, кроме силикатного), аккуратно наматывайте на стопин под острым углом (рис. 2). При этом нужно тщательно обжимать бумагой все неровности стопина. Если при оклейке останутся пустоты между первым слоем бумаги и стопином, при поджигании возможны проскоки пламени, в результате скорость горения увеличится от обычных 0,5-1 см/с до нескольких сантиметров в секунду, что может привести к большим неприятностям. Если оклеить стопин несколькими слоями бумаги и достичь толщины бумажных стенок на срезе 1 мм и более, то по-

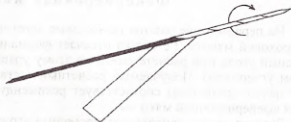


Рис. 2. Обмотка стопина бумагой на клею.

сле поджигания на воздухе такой запал будет надежно гореть и под водой. Оклеенный стопин нужно сушить на воздухе несколько суток.

Двигатель фейерверочной ракеты

Реактивные двигатели были, по-видимому, первыми пиротехническими изделиями, в которых использовалась смесь селитры, серы и угля.

Самое раннее достоверное описание боевого применения ракет относится к обороне китайских городов от монголов в 1232 г. «Стрелы летящего огня» делали из бамбука. С тех пор их конструкция принципиально не изменилась. Схема ракеты приведена на рис. 3. Твердое топливо содержит избыток угля и поэтому в восстановительной среде исходящих газов бумажное сопло не успевает сгореть. В объеме заряда необходима коническая полость — благодаря ей заряд горит от центра к стенкам и последние сохраняются до выгорания топлива. Кроме того, полость обеспечивает высокую скорость и равномерность горения.

При правильном монтаже (высокая плотность топлива и хорошее сцепление со стенками) верхняя часть топливного заряда над конической полостью будет служить замедлителем, не пропускающим пламя к вышибному заряду до выгорания всего топлива.

Как показывает опыт работы, наиболее целесообразно изготавливать миниатюрные ракеты с внутренним диаметром двигателя 8 мм. Такие ракеты экономичны (заряд топлива 3,5-4,0 г) и поднимают полезный груз массой до 2 г на высоту 30-40 м при использовании рейки-стабилизатора массой до 2 г.

Размеры ракет выбраны, исходя из наиболее доступного сырья (использованные тонкие тетради и «оборудования» (круглые карандаши). Ракеты более крупных размеров отличаются от описанной ниже составом топлива, диаметром сопла и длиной полости.

Рассмотрим подробнее технологию изготовления основы фейерверочной ракеты — твердотопливного двигателя.

Лист тетради в разворот (340×205 мм) разрежьте вдоль на три полоски (340×68 мм). Каждую полоску аккуратно намотайте на карандаш, нанося поперечные мазки водорастворимого клея (силикатный, казеиновый, ПВА и т. п.). Лучше пользоваться негорючим си-

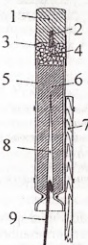


Рис. 3. Фейерверочная ракета.

- 1 — звездочка
- 2 — воспламенитель звездочки;
- 3 — соединительная бумажная трубка;
- 4 — вышибный заряд (мякоть);
- 5 — картонный корпус двигателя;
- 6 — заряд твердого топлива;
- 7 — рейка-стабилизатор;
- 8 — коническая полость;
- 9 — стопин.

ликатным клеем. Стенки получившейся трубки должны быть плотными, без воздушных промежутков. У одного конца трубки до того, как клей высохнет, необходимо сделать перетяжку. Для этого можно пользоваться двумя карандашами, из которых частично высверлен грифель и заменен соединительным стержнем диаметром 3,5 мм (рис. 4). Стенки трубки постепенно обжимайте к соединительному стержню широкой петлей из медной проволоки или лески диаметром 0,8-1,0 мм. После обжатия перетяжку полезно дополнительно стянуть петлей из толстой нитки. Затем максимально сдвиньте перетяжку между карандашами и снимите после удаления одного из карандашей готовый корпус.

Кроме корпусов, необходимо изготовить стабилизаторы — деревянные рейки размером примерно $3 \times 3 \times 500$ мм, весом не более 2 г каждая. Рейка при полете ракеты подвергается действию раскаленных пороховых газов во встречном потоке воздуха, поэтому, в отличие от сопла, она может довольно сильно обгореть. Чтобы этого не произошло и на зрители не падали гленищие стабилизаторы, рейки следует пропитать огнезащитным составом. Раствор для пропитки содержит в 1 л воды 50-80 г сульфата или фосфата аммония, 5-10 г тетрабората натрия (бура), 20-50 г алюмокалиевых квасцов. При отсутствии буры и квасцов можно обойтись только сульфатом (фосфатом) аммония — до 100 г/л. Раствор нанесите кистью или погрузите в него рейки на несколько секунд, затем сушите рейки в перевязанном пучке, чтобы они не изогнулись. Пропитка позволяет также избежать большой неприятности — перегорания стабилизатора на старте, что приводит к неконтролируемому горизонтальному полету ракеты.

Для топлива заготовьте фейерверочную мякоть, к которой добавьте 1/10 от ее массы древесного угля и около 1/50 горючего водорастворимого клея (в расчете на сухую массу клея). В качестве клея удобно использовать сухой декстрин (декстриновый клей для обоев). Дополнительный уголь может быть довольно крупнозернистым — до 0,5 мм, что позволяет получить искристый хвост при полете. Разумеется, исходная мякоть должна быть растерта очень тщательно.

Прежде чем наполнять корпус топливом, приготовьте стержни для набивки и шило для создания конической полости. Стержнями для набивки могут служить карандаши диаметром 7 мм. Размеры конуса шила — $3,0 \times 40$ мм. Перед набивкой протолкните карандашом на дно корпуса кусок тетрадной бумаги (10×10 мм).

Сухую топливную смесь разотрите, постепенно добавляя воду, до появ-

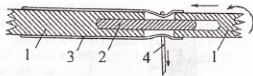


Рис. 4. Изготовление корпуса ракетного двигателя.

- 1 — стержень диаметром 8 мм (карандаш);
- 2 — Соединительный стержень диаметром 3,5 мм;
- 3 — Корпус двигателя;
- 4 — Петля для обжатия перетяжки.

ления мокрого блеска при сильном сдавливании пестиком комка смеси. Смесь при этом не должна быть жидкой или кашеобразной. Важно добиться равномерного увлажнения всей порции смеси. При отсутствии сухого клея используйте жидкий декстриновый или казенный, добавляя его в процессе растирания влажной смеси. Соотношение между объемом жидкого клея и его сухой массой определите заранее экспериментально.

Набивайте корпус топливом небольшими порциями, энергично уплотняя смесь. Длина уплотненного заряда топлива около 55 мм. После окончания набивки аккуратно, строго соблюдая центровку и параллельность корпусу, сделайте шилом коническую полость. Глубина полости от перетяжки — 40 мм. Открытый торец заряда при продавливании полости прижимайте карандашом через бумажную прокладку. Продавливание полости шилом требует некоторых усилий, но при этом заряд хорошо уплотняется. После осторожного удаления шила сушите ракетные двигатели в теплом месте (на батарее отопления и т. п.) при температуре не выше $40-45^\circ\text{C}$ в течение 5-7 дней. Ускоренная сушка при более высокой температуре может привести к частичной выкристаллизации селитры (белый налет в районе сопла) и растрескиванию заряда. Двигатели с растрескавшимся зарядом обычно взрываются на старте.

После просушки двигателей можете испытать один из них. Закройте верхний торец топливного заряда бумажной пробкой на клею. Прикрепите к двигателю рейку-стабилизатор ниткой или полоской бумаги на клею. Центр тяжести собранной таким образом ракеты должен располагаться на рейке в 2-5 см от сопла двигателя. Вставьте в коническую полость стопин длиной 6-7 см. Для запуска ракет удобно пользоваться трубкой-направляющей, в которую вставляется рейка-стабилизатор.

При выборе площадки для запуска исходите из того, что ваша ракета даже при обязательном вертикальном пуске может перейти в горизонтальный полет дальностью не менее 50-60 м. Такой полет опасен — ракета является эффективным зажигательным средством. Безопаснее всего запускать ракеты после дождя или зимой на снег. Установите направляющую трубку вертикально или с легким наклоном (не более 20° от вертикали) в наиболее безопасном направлении. Очень полезно иметь предохранительный щит между собой и пусковой направляющей для защиты от возможного взрыва ракеты или ее горизонтального старта. Размеры щита — от 50×50 см, при условии, что его центр находится напротив двигателя ракеты, установленной в направляющей трубке.

Убедившись, что стабилизатор совершенно свободно может двигаться в направляющей, зажгите стопин. Времени горения стопина длиной 6-7 см хватит, чтобы успеть отбежать на безопасное расстояние (10-15 м). Ракета должна стартовать резко, с сильным шипящим звуком. Время работы топливного заряда — не более 2 с. «Зависание» на старте и большее время горения указывают на недостаточную просушку или плохое перетирание исходной фейерверочной мякоти.

После удачного старта обязательно найдите ракету и внимательно осмотрите двигатель. Он должен быть внешне целым, с увеличенным

на 1-1,5 мм отверстием согла. Обугливание или прогорание стенки говорит о неравномерной набивке, плохой центровке конической полости или о слишком тонкой бумаге. Если ракета взрывается на старте или на высоте 3-15 м с резким звуком выбивает бумажную пробку из верхнего тора, следует увеличить долю добавочного угля до 20-25 %. Исправьте замеченные недостатки в следующих двигателях, — после этого приступить к их «серийному» изготовлению. Учтите, что для достижения минимального фейерверочного эффекта в присутствии зрителей необходимо запустить подряд не менее десятка ракет.

Изготовленные вами двигатели можно использовать и для запусков моделей ракет. В этом случае лучшим пособием для вас будет книга В. С. Рожкова «Спортивные модели ракет», выпущенная издательством ДОСААФ в 1984 г.

Для фейерверочной ракеты вам понадобится, кроме двигателя, гранулированный порох для вышибного заряда и звездочки — специальные изделия, сгорающие с образованием яркого цветного пламени.

Ракеты с цветными звездочками

Звездочки цветного пламени представляют собой фейерверочные изделия, которые воспламеняются после выбрасывания под действием пороховых газов из ракеты или другого устройства и сгорают в течение полета. Время горения звездочек определяется высотой их полета и составляет примерно 1-3 секунды.

Принципы разработки составов звездочек описаны в разделе 7. Обычно звездочки имеют цилиндрическую или сферическую форму. Они должны обладать достаточной механической прочностью, чтобы не разрушиться при выбросе, и надежно воспламеняться. Для описанных выше ракет целесообразно использовать звездочки диаметром 10 мм и длиной 10-15 мм.

Механическая прочность звездочек обеспечивается добавлением горючего клея (2-5 % в пересчете на сухую массу). Сухой клей (декстрин и т. п.) можно добавить в смесь заранее, жидкие клеи — непосредственно перед формированием. Звездочки, не содержащие металлических порошков, лучше готовить на водорастворимых клеях, яркие звездочки с порошками магния и алюминия — на нитроклее. Все используемые для формирования звездочек клеи должны быть обязательно проверены на отсутствие окрашивания пламени.

Нитроклей можно приготовить, растворяя целлулоид в этилацетате (этиловый эфир уксусной кислоты) или ацетоне. Целлулоид — пластмасса, в основном состоящая из нитроцеллюлозы, быстро горит ярким интенсивным пламенем с характерным запахом. Набухание и растворение целлулоида в растворителе происходит в течение нескольких суток. Из доступных растворителей по сравнению с ацетоном относительно безвредным является этилацетат. Работа с ацетоном приводит к растрескиванию кожи рук, его пары вредны для здоровья. Не следует применять для приготовления нитроклея растворители для нитроокрасок и лаков № 646 и № 647, которые содержат труднотлетучие и очень вредные для здоровья ароматические угле-

водороды. При пользовании готовыми нитроклеями (как правило, это бесцветные «водостойкие» клеи с характерным запахом растворителя) их следует разбавлять этилацетатом. Очень удобно использовать порошок перхлорвинилового смолы, поскольку она растворима в этилацетате (и ацетоне), и состав не требует дополнительного клея. В этом случае перед формированием звездочек порошок смеси достаточно смочить растворителем.

Для удобства формирования звездочек заготовьте тонкостенные (в один слой) бумажные стаканчики соответствующего размера, наклеенные торцом на полоску бумаги. Обычно на полоске размером 2 × 16 см размещается вертикально 6-8 стаканчиков. Клей для бумаги в этом случае тоже обязательно проверьте на отсутствие окрашивания пламени. Для работы с каждым из цветных составов заготовьте отдельную неглубокую посуду емкостью 10-20 мл и надпишите ее, так как внешне смеси для различных цветов пламени почти не различаются.

Для ярких звездочек с магнием потребуется переходный воспламенитель. Его можно готовить из стандартной смеси — фейерверочной мякоти (по уравнению 21), добавляя к ней магниевые опилки — 4-5 % от массы смеси. Затем к полученному составу добавьте густой нитроклей и скатайте из полученной массы палочки толщиной около 3 мм. До высыхания разрежьте эти палочки на куски длиной 7-8 мм.

Приготовьте из сухой смеси для одного из цветов массу с консистенцией густой сметаны. Если вы используете сухой водорастворимый клей или порошок растворимой перхлорвинилового смолы, добавляйте воду или этилацетат маленькими порциями при перемешивании, так как набухание растворимого клеяобразующего компонента происходит не сразу. Заполните густой массой бумажные стаканчики, следя за тем, чтобы не получалось пустот. Если исходная смесь приготовлена с металлическими порошками, вставьте в стаканчик воспламенитель так, чтобы он выступал из густой смеси на 2-3 мм. Впрочем, воспламенитель можно для надежности ставить во все смеси. Звездочки на нитроклее диаметром 10 мм и высотой 15 мм сохнут 2-3 суток, на водном клее — 5-7 суток. Сразу пометьте заполненные стаканчики надписями или соответствующими красками.

После просушки стаканчики с готовыми звездочками оторвите от бумажной полоски, на которой они стояли. Убедитесь в том, что высохшие звездочки горят не более 3 секунд — в противном случае от них могут пострадать зрители фейерверка.

Теперь у нас готовы почти все компоненты фейерверочной ракеты. Между зарядом твердого топлива и звездочкой должен находиться вышибный заряд (см. рис. 3), который отделяет звездочку от ракеты после сгорания топлива. Для такого заряда можно использовать тщательно растертую фейерверочную мякоть (уравн. 19).

Если у вас имеются заготовленные и просушенные двигатели, стопины, звездочки, смесь для вышибного заряда, можно приступить к сборке фейерверочной ракеты.

На верхний открытый конец твердотопливного двигателя наклейте тонкую (в один слой) бумажную трубку (см. поз. 3 на рис. 3). Ширина бума-

ной полоски, т.е. высота соединительной трубки, — около 15 мм. Из этой ширины 5 мм должно приходиться на корпус двигателя, 5 мм — на звездочку и 5 мм — на разрываемый вышибный зарядом промежуток. Засыпьте в трубку фейерверочную мякоть так, чтобы осталось 5-6 мм до верхнего края. Намазанную клеем звездочку вставьте в трубку запалом к вышибному заряду. Не забывайте, что клей, соприкасаясь со звездочкой, не должен окрасивать пламени! Нельзя, например, пользоваться при монтаже звездочки силикатным клеем.

После монтажа звездочки приклейте к двигателю сбоку полоской бумаги или привяжите ниткой рейку-стабилизатор. Стопин в сопло лучше вставлять перед стартом. Длина стопина 6-7 см. Общая масса снаряженной ракеты не должна превышать 9 г. Еще раз вспомните правила техники безопасности, и — успешных стартов!

При запуске в ветреную погоду учтите, что относительно тяжелая ракета со звездочкой стремится лететь против ветра из-за давления воздуха на легкий хвост.

Искристые фонтаны (форсы)

Корпуса отработанных двигателей, а также неудачно сделанные корпуса не выбрасывайте — они еще могут послужить. Такие корпуса можно использовать для искристых фонтанов. Заполните их искристой смесью, состоящей из фейерверочной мякоти с добавкой 15-20 % крупного угля (1-1,5 мм) и 2-3 % чугуных опилок. Красивые белые ветвистые искры дает именно чугун, порошок железа и стали с низким содержанием углерода сгорает с образованием тускло-красных искр. Корпуса можно наполнять сухой смесью, плотно утрамбовывая ее. После наполнения закройте корпус бумажной пробкой на клею, сделайте сквоз сопло коническую полость глубиной 15-20 мм. Корпуса с искристой смесью устанавливайте соплом вверх и поджигайте стопином, вставленным в сопло. Удобно привязать корпуса к небольшому колышку, которые забиваются в грунт. Фонтаны с углем и чугуном горят красиво в сумерках или в темноте.

Если у вас имеется достаточно много корпусов с фонтанной смесью, продумайте их расположение и порядок сжигания — только из одних фонтанов можно составить красивый фейерверк.

Как и во всех других случаях, не полагайтесь на то, что сделанный по описанию фейерверк будет работать строго по тому же описанию. Проверьте работу всех типов изделий до «выступления».

«Огненные колеса» (вертушки)

Те же стандартные корпуса можно использовать для очень эффектных вращающихся фейерверков. Двигатели закрепите по периметру жесткой

пластинки, вращающейся вокруг расположенной в центре горизонтальной оси. Для корпусов описанных выше размеров пригодна использованная жесткая крышка от стеклянной банки (рис. 5).

Топливо двигателей «вертушки» должно сгорать медленнее ракетного, но быстрее фонтанного. Поэтому для его приготовления добавьте к стандартной фейерверочной мякоти до 15 % крупного угля и до 2 % чугуных опилок. Наполнять корпуса для двигателей вертушек следует влажной смесью на клею. Размер конической полости — такой же, как у ракетного двигателя.

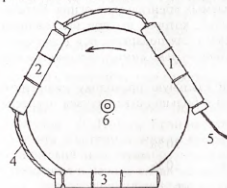


Рис. 5. Реактивная вертушка
("Огненное колесо").
1, 2 — двигатели;
3 — переходные стопины;
4 — зажигательные стопины;
6 — ось вращения.

Для увеличения времени вращения соединения двигателя стопинами последовательно, как показано на рис. 5. Чтобы в конце работы каждого двигателя не было тормозящего импульса за счет выброса газов в открытый конец, заткните эти концы бумагой на клею, вставив предварительно стерженек. После высыхания клея удалите стерженек — получите канал для стопина. Диаметр этого канала — не более 3 мм.

Ось вертушки служит небольшой гвоздь. Для облегчения вращения используйте несколько шайб. После успешного испытания вертушки можно улучшить эффект, закрепив недалеко от сопла первого двигателя цветную звездочку увеличенной длины, наполненную относительно

медленно горящим составом. Такие звездочки («бенгальские свечи») можно использовать и как самостоятельные элементы фейерверка. Длина их может достигать 15-20 см при диаметре 10 мм, время горения — несколько минут. Для замедления горения можно пользоваться, кроме хлорида аммония, парафином.

Для того, чтобы из всех перечисленных изделий у вас получился красивый фейерверк, хорошо продумайте расположение изделий и порядок их поджигания. Обычно сначала, для привлечения внимания зрителей, можно запустить 1-2 ракеты, затем — несколько фонтанов, после этого включаются комбинации вертушек с фонтанами и цветными свечами. В конце фейерверка — массовый запуск ракет. Заранее установите все держатели для вертушек и фонтанов, трубки для запуска ракет монтируйте сразу всего фейерверка (по отношению к зрителям) рядом друг с другом (15-20 см между трубками) по 3-5 штук. Лучше, если все ракеты заранее установлены в направляющих, так как паузы на перезарядку ухудшают общее впечатление. Для поджигания стопинов можно использовать искристую свечу (см. ниже).

К фейерверку всегда готовьтесь заранее — с вечера в последние дни и ча-

сы всегда дает отрицательный результат — не загораются недосушенные изделия, взрываются пересушенные (с трещинами), неравномерно распределены цвета звездочек из-за отсутствия маркировки и т. д. Короче, если вам предлагают послезавтра сделать фейерверк, а у вас нет запаса готовых изделий — лучше отказаться, чем позориться.

Искристые свечи

Рассмотрим в заключение технологию приготовления комнатных искристых свечей, обычно неправильно называемых «бенгальские огни». Кстати, это единственное пиротехническое изделие, которое вы при надлежащем качестве изготовления можете использовать для подарков. Все остальные виды изделий, описанные выше, используйте только сами — они опасны при неумелом обращении!

Искристая свеча представляет собой стальную проволоку диаметром 0,8–1,5 мм и длиной 15–25 см, на которой в большинстве случаев наклеена смесь следующего состава:

Чугунные опилки	— 30 %
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	— 50 %
Алюминий (пудра)	— 6 %
Декстрин (крахмал)	— 14 %

Как правило, изменение соотношения или замена одного из компонентов ухудшает горение. Можно проверить это экспериментально.

Очень велик соблазн взять вместо чугунных опилок порошок железа (железо, восстановленное водородом), который имеется в школьных химических кабинетах и наборе «Юный химик». Тем не менее, напишите хотя бы 0,1 г чугуна и сравните с чистым железом. Для этого высыпайте понемногу металлический порошок на пламя горящей свечи. Оказывается, чистое железо дает при горении тусклые красноватые искры, а чугун — яркие и ветвистые. Это связано с наличием в чугуне растворенного углерода. Так что придется взяться за напильник. Кстати, хрупкий чугун превращается в опилки довольно легко.

Следующая проблема — довольно дефицитный нитрат бария. Сразу хочется заменить его хотя бы нитратом калия. Попробуем это сделать. Приготовьте смесь № 1 из 5 г нитрата бария и 3 г чугунных опилок; затем смесь № 2, пересчитанную по содержанию кислорода в окислителе — 1,2 г нитрата калия и 1,0 г чугунных опилок. Попробуйте поджечь образцы этих смесей. Вряд ли у вас это получится. Придется ввести в составы более воспламеняемое горючее. К смеси № 1 добавьте 1,4 г крахмала, к смеси № 2 — 0,4 г. После тщательного перемешивания (старайтесь не перетирать изо всех сил — может получиться малоискрящая чугунная пыль) снова попробуйте их поджечь. Обратите внимание на характер горения. Смесь № 2 легче воспламеняется, но при горении образует раскаленную каплю и почти не искрит. Это связано с тем, что оксид и пероксиды калия (продукты разложения калие-

вой селитры в смеси № 2) плавятся при температуре ниже 600°C, карбонат калия — при 900°C, а оксид бария, получающийся из нитрата в смеси № 1 — выше 2000°C. В результате выделяющийся из смеси № 2 азот не может вытолкнуть частицы металла, «прилипшие» к калиевому расплаву; в смеси № 1 тугоплавкий оксид бария не мешает выбросу искр.

Наконец, добавьте к смеси № 1 0,5 г алюминиевой пудры, к смеси № 2 — чуть меньше 0,2 г. Теперь обе смеси достаточно легко воспламеняются и интенсивно горят, но разница в искрении остается заметной. Кстати, масса смеси № 2 не случайно взята небольшой — чтобы не переводить зря реактивы. Для уменьшения искажений пропорций составов старайтесь использовать до добавления алюминия минимальное количество смесей при пробном сжигании. Но главный недостаток смеси с нитратом калия проявляется при горении ее на проволоке. В этом случае получается жидкий шлак, капающий с проволоки при горении, что совершенно недопустимо.

Для нанесения искристого состава на проволоку лучше использовать не крахмал, а сравнительно низкомолекулярный декстрин с той же брутто-формулой — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Если нет готового декстринового клея для обоев, то получить декстрин можно из крахмала. Насыпьте порошок крахмала на металлический лист утрамбованным слоем 1–1,5 мм и медленно нагревайте до потемнения и начала «плавления» (около 350°C). После охлаждения стряхните неразложившийся крахмал и используйте оставшуюся темно-коричневую массу для приготовления смеси.

Приготовьте стальную проволоку, нарезанную на куски по 15–20 см. Не пытайтесь заменить ее алюминиевой или медной — они могут расплавиться. Заготовьте не менее 50 г смеси по приведенному выше рецепту. Наиболее удобной посудой для разведения сухой смеси является полиэтиленовая банка с обрезанным верхом объемом 100–200 мл (от шампуня, клея и т. п.). После высушивания остатков смеси ее легко удалить из гибкой банки. К сухой смеси медленно добавляйте понемногу воду при размешивании до получения сметанообразной массы. Проволоку покрывать смесью лучше в два приема. После первого макания и сушки в течение 1–3 часов (получается слой смеси до 1 мм) — второе макание, после которого общая толщина свечи должна составить 5–6 мм. Сушить свечи надо в вертикальном положении намазанной частью вниз, втыкая их, например, в закрепленный на полке пластилин. Остатки сухой смеси из банки можно растереть и использовать повторно с избытком свежего состава. Общее время сушки — не менее суток.

Проверьте после этого срока качество изделий. Свечи с длиной намазки 8–9 см должны гореть не менее 30 сек, а при их горении на высоте 0,5 м над растеленной газетой на ней не должно быть прожженных пятен от шлака. Для улучшения искрения полезно просеять чугунные опилки и выбрать для свечей фракцию с размерами 0,1–0,2 мм. Если алюминиевая пудра не очень свежая, или вы пользуетесь относительно крупным порошком (опилками) алюминия, то содержание последнего нужно увеличить до 8%, уменьшив соответственно долю декстрина до 12%.

Если горение равномерное, искрение хорошее и весь шлак удерживается на проволоке — можете дарить друзьям ваши искристые свечи. Правила пользования обычные — не ближе 2 м от елки, бумаги, ваты, не бросайте куда попало только что сгоревшие и тем более горящие свечи.

*Желаю вам красивой работы
без пожаров и травм!*



СОДЕРЖАНИЕ

От автора.....	3
Как и почему появилась эта книга.....	4
Глава 1. История.....	5
Химия как частный случай пиротехники.....	5
История пиротехники.....	7
Огни потешные.....	13
Литература к главе 1.....	19
Глава 2. Теория и практика.....	20
Взрываться лучше теоретически.....	20
Семь раз посчитай, один раз поджигай... (предсказываем последствия).....	24
Совсем не лирическое отступление.....	27
Будет тлеть или взорвется? О скорости реакций горения.....	33
Главная пиротехническая смесь.....	38
Цветное пиротехническое пламя.....	43
Принципы разработки смесей цветного пламени.....	46
Глава 3. Фейерверочные изделия.....	51
Фейерверочная мякоть.....	51
Стопни.....	52
Двигатель фейерверочной ракеты.....	53
Ракеты с цветными звездочками.....	56
Искристые фонтаны (форсы).....	58
«Огненные козасы» (вертушки).....	58
Искристые свечи.....	60

Вячеслав Викторович ЗАГОРСКИЙ

Огни потешные

Фейерверк: история, теория, практика

Художник *О.В. Загорская (мл.)*

Художественный и технический редактор

И.И. Коровин

Св. № 015159

Подписано к печати 31.01.2000.

Гарнитура Таймс. Тираж 1000 экз.

Школа имени А. Н. Колмогорова
121357, Москва, ул. Кременчугская, 11
тел. (095) 449-33-64
e-mail: adm@aesc.msu.ru

«Самообразование»
125499, Москва, а/я 28

Заказ 3150—00.

Отпечатано с готовых диапозитивов в ЦТ МО.
121019, Москва, Староваганьковский пер., д. 17.

Вышли из печати
и готовятся к изданию следующие книги:

МАТЕМАТИКА

- Спецкурсы по математике. В.В.Вавилов, В.А.Бахтина.
Радикалы правые, левые и нейтральные. В.В.Вавилов.
Изобретатель криволинейных координат. В.В.Вавилов.
Задачи по алгебре и теории чисел для математических школ.
Ю.П.Соловьев.
Математика. 10 класс. (Материалы Летней физико-математической школы.)
В.Н.Дубровский, А.Б.Скопенков, А.В.Сивак.
Математический анализ. Курс лекций. В.И.Гаврилов.
Алгебра для математических школ. В.А.Колосов.
Кучка закручек. Сборник задач по алгебре. Н.Б.Лафутова, А.В.Устинов.

ФИЗИКА

- Общая физика. Курс лекций. С.П.Крюков.
Основы электродинамики. Ю.Г.Павленко.
Сборник задач по физике. Т.П.Корнеева.
Молекулярная физика. Термодинамика. Механика сплошных сред.
Ю.Г.Павленко, А.И.Торопова.
Обработка результатов физического эксперимента. С.Н.Сергеев.
Вопросы термодинамики. Методические указания. В.В.Родин.
Магнитный резонанс и динамика молекул.
Методические указания к спецкурсу. В.В.Родин.

ХИМИЯ

- Общая и неорганическая химия. Ю.М.Корнеев, В.П.Овчаренко.
Органическая химия. Е.А.Менделеева, Н.И.Морозова.
Практикум по неорганической химии.
Ю.М.Корнеев, Н.И.Морозова, А.И.Жиров.
Олимпиадные задачи по химии. Н.Ш.Пиркулиев.
Химия в вопросах и ответах. Курс для физико-математических школ.
А.М.Талин.
Огни потешные. Фейерверк: история, теория, практика. В.В.Загорский.

ИСТОРИЯ

- История Древней Греции. Т.А.Бобровникова.
Полибий из Мегалоподя. Т.А.Бобровникова.

ИНФОРМАТИКА

- Turbo Pascal в школе. Сборник задач. Е.В.Андреева, И.Н.Фалина.

СПРАВОЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Программа основных и аннотация специальных курсов.
Три кубика. Сборник школьного фольклора. Составитель И.Н.Коровин.
Варианты вступительных экзаменов в Школу имени А.Н.Колмогорова.
Составители Н.Б.Лафутова, В.В.Загорский, Т.П.Корнеева, М.В.Смуров,
А.В.Устинов.