

雷汞雷管の基礎的研究

第三報 雷汞の純度と収率

(昭和25年11月4日受理)

又 木 武 一

(帝國火工品製造株式会社)

I 緒 言

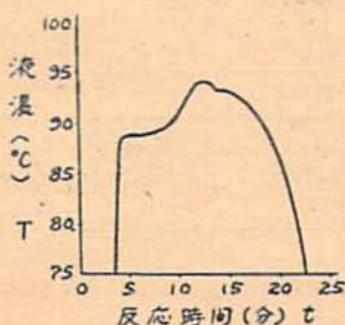
雷汞雷管に使用される原料化学薬品は雷汞、塩素酸カリ及びテトリール、ヘキソゲン等の高性能爆薬であるが、此の中塩素酸カリ及び高性能爆薬は工業的に多量生産せられ純度の高いものが容易に得られる。然るに雷汞は起爆薬である為、各作業場に於て反応器一台に付1kg以内宛製造される結果、純度及び収率は必ずしも常に同一とは限らない。普通工業的に製造されている雷汞の純度は99%附近のものが多く、収率は水銀100に対し生成雷汞量120(理論的には140)である。

別に報告する実験結果に従えば、雷管の発火率は雷汞の純度に依つて著しく影響せられ、雷汞の純度が低下するに従い雷管の発火率は減少し、雷汞の純度が98%以下のものは雷管に使用出来ない事が判明したので、雷汞化成時に於ける各種原料、即ち酒精、水銀、及び硝酸の量並びに濃度を变化して、化学反応中の温度及び反応時間を測定し、これらの因子が生成雷汞の純度と収率とに及ぼす影響を研究する事に依り、純度が高く且収率の多い雷汞製造法を探索した。

II 従来の方法

現在一般に行われている方法は鹿皮で濾過した水銀600gを比重1.38(濃度61%)の硝酸5.7kgに溶解した硝酸水銀溶液を、予め約10%の变性劑を混入した酒精4.67kgを入れた容量100lの硝子製反応レトリット中に注加する。反応器中に感温計を挿入して反応

図 1



経過時間に対する反応温度を測定すると圖1の曲線が得られる。

即ち反応液は初め澄んでいるが、次第に泡立ちが激しくなり、反応温度も上昇して約5分で89°Cに達する。反応液は次第に黒変し、泡立ちは益々激しくなつて反応温度は12分で最高93°Cに達する。反応生成ガスも白色より次第に赤褐色に変化するので更に酒精0.63kgのを加えると赤褐色は再び白色に変じ、反応温度も次第に低下して23分で70°C以下になり反応は略完了する。反応沈澱物を顕微鏡で拡大して反応経過に対する結晶の生長状況を見ると、反応開始後5分で泡立ちが激しくなる頃は、白色微粉末であるが、続いて無色透明な無定形の物質を生ずる。然し12分後の最高反応温度で溶液が黒色になると、反応液中には小さな無色透明なダイヤモンド型の純白色雷汞と、遊離水銀の黒色微粉末とが共存している。此の遊離水銀の為に反応液が黒色を呈するものと思われる。更に反応が進むに従つて此の小さなダイヤモンド型結晶は互に密着して次第に生長して行くが、小さな結晶の各々に遊離水銀が附着して結晶は灰色を帯びて来る。斯くして反応の終りには(001)及(100)面だけ生長した薄い菱形の灰色結晶が得られる。之から考へて雷汞の結晶は(010)面間のvan der Waalsの引力が他の面に比して弱く、附着する遊離水銀に邪魔されて生長出来ず薄い菱形を呈するものと判断される。ここに遊離水銀が結晶生長中に混入して行く為、結晶が灰色を帯びる事が確認されたので、既報(工・火・23, P. 107)の灰色雷汞の呈色理由が正しかつた事を実証する事が出来た。故に遊離水銀が結晶内に混入の結果、衝撃に対して不純物の介在する面から破壊し易く、従つて既報の如く灰色雷汞は純白色雷汞に比し圧潰に対する抵抗力小さく、感度は鋭感になり、発火点も下るものと思われる。斯くして得られた灰色雷汞の純度は遊離水銀の量だけ低下し、99.2%である。又反応が激しく反応時間も短い為、収量は684g(水銀100に対し114)で普通の標準120に達せず不良である。

III 化成条件に依る影響

純度が高く収率の多い雷汞化成の方法を確立する

為、上と同一反応レトリートを使用し、硝酸、酒精及び水銀の使用量、濃度等を変化して化成を行い、反応温度、反応時間及び製造された雷管の純度並びに收率を測定した。但し純度はアルカリ法で測定し、收率は水銀100に対する收量を以て表わした。

(a) 硝酸の量 水銀は600g、酒精は追加酒精無く5.3kgを一回に使用し、硝酸は濃度61%のものを5.0, 5.5, 6.0及び6.27kgと変化して実験を行った。表1のNo. 2, 3, 4及び5に示す如く、最高温度は硝酸量が多くなるに従つて上昇し、反応時間は短縮された。従つて化成された雷管の純度は次第に低下し、收率も減少した。然し硝酸量5kgの場合には雷管中に水銀が遊離する為実用し得ない。反応の遅いNo. 2を図2に、反応の速いNo. 5を図3に示した。

図 2

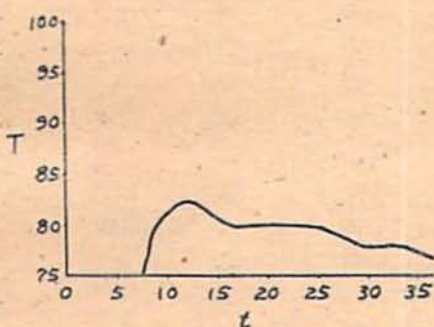
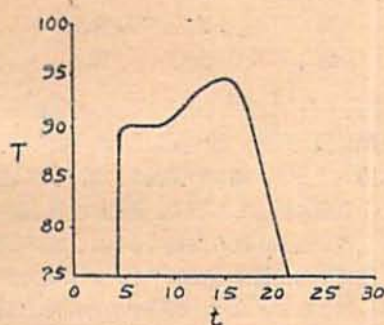


図 3



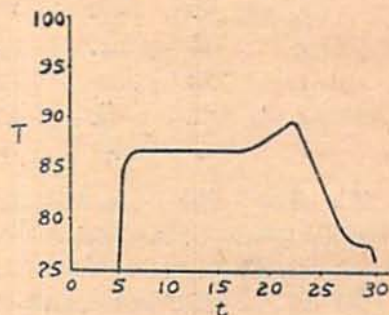
要するに硝酸の量を増加するに従つて、反応は促進せられ、純度及び收率は共に低下する。

(b) 第一回酒精の量 水銀は600g、硝酸は濃度61%のものを5.7kg使用し、酒精は追加酒精無く、第一回のみで酒精量を4.8kg及び5.4kgに変化して行つた実験結果がNo. 6及び7である。今No. 6, 2及び7を比較して見ると酒精量を増加するに従つて、最高反応温度は低下し、反応時間は長くなる。即ち酒精量の増加は反応を遅くする。従つて雷管の純度は向上し收率は増加する。然し極度に酒精量を増加する

と、反応が余りに遅くなつて遊離水銀を生ずる傾向がある。

(c) 水銀の量 硝酸濃度61%のものを5.7kg使用した。酒精は第一回に5kgを、第二回(追加)に0.3kgを使用し(但し水銀400gの場合には反応が激しかつた為、第二回酒精は特に多く0.7kgを使用した)、水銀だけを400, 500, 600, 650, 700及び750gと変化した成績が表1のNo. 8, 9, 10, 11, 12及び13である。此の場合には追加酒精を使用している為反応温度は殆んど86~90°Cの範囲で略々一定し、反応時間もNo. 8が25分、No. 13が35分の他は略々30分前後にある。従つて純度も略々99%で收率もNo. 13の104とNo. 8の115を除いては120前後に略々一定して居る。即ち水銀が500~700gの範囲では純度及び收率に余り変化が無い様である。然し水銀700gで追加酒精無く、第一回のみで5.3kg使用したNo. 14では收率が116であつた。即ち水銀量が多いと反応が充分に行われないうで收率は下る傾向がある。又同一收率の場合には、使用水銀量の多い程生成雷管の量は増加するから、使用水銀量としては600gが最も良く、従つてNo. 10の方法が最適と思われる。No. 10の反応時間と反応温度との関係を図4に示したが、反応の進行は極めて平滑に行われている事が認められる。

図 4



(d) 硝酸の濃度 水銀を600gと一定にして、硝酸の濃度を50, 55, 65及び72%と変化した。但し純硝酸量が一定になる様に硝酸の量を規定した。酒精は追加酒精無く第一回のみで、且硝酸の濃度に比例して化成を行つた結果をNo. 15, 16, 17及び18に示した。一般に濃度が大きくなるに従つて反応最高温度は増加し、反応時間も短くなる傾向が認められた。故に雷管の純度は低下し、收率も減少する傾向を示す。但し硝酸の濃度が50%及び55%では反応が不完全で雷管中に水銀が遊離するので必ず60%以上のものを使用しなければならない。然し追加酒精を使用した場合はNo. 19, 20, 21及び22で濃度が大きくなるに従つて、反応最高温度は高くなり反応時間は短くなる傾

向がある。然し追加酒精の量を増加するに従つて反応最高温度は低くなつてゐる。生成雷汞の純度は追加酒精を使用している為に殆んど99%に近くて良好であ

るが、硝酸濃度が高くなるに従つて収率は低くなる。結局硝酸の濃度としては60%が最も良い様に思われる。

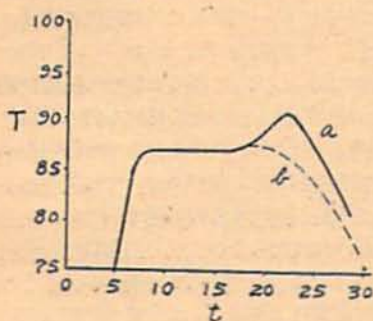
表 1

| No. | 水銀量 gr | 硝 酸 | | 酒 精 | | 最高温度 °C | 反応時間 分 | 純 度 % | 收 率 |
|-----|-----------|----------|---------|-----------|-----------|------------|-----------|----------|-----|
| | | 濃 度 % | 量 kg | 第一回 kg | 第二回 gr | | | | |
| 1 | 600 | 61 | 5.7 | 4.670 | 630 | 93 | 23 | 99.2 | 114 |
| 2 | ▷ | ▷ | 5.0 | 5.300 | 0 | 82 | 50 | 水銀遊離 | 126 |
| 3 | ▷ | ▷ | 5.5 | ▷ | 0 | 83 | 40 | 98.9 | 124 |
| 4 | ▷ | ▷ | 6.0 | ▷ | 0 | 99 | 25 | 95.7 | 110 |
| 5 | ▷ | ▷ | 6.27 | ▷ | 0 | 95 | 21 | 97.2 | 107 |
| 6 | ▷ | ▷ | 5.7 | 4.800 | 0 | 97 | 23 | 95.3 | 112 |
| 7 | ▷ | ▷ | ▷ | 5.400 | 0 | 82 | 40 | 99.2 | 125 |
| 8 | 400 | ▷ | ▷ | 5.300 | 700 | 90 | 25 | ▷ | 115 |
| 9 | 500 | ▷ | ▷ | 5.000 | 300 | 89 | 30 | ▷ | 120 |
| 10 | 600 | ▷ | ▷ | ▷ | ▷ | 90 | 31 | ▷ | 121 |
| 11 | 650 | ▷ | ▷ | ▷ | ▷ | 87 | 33 | ▷ | 122 |
| 12 | 700 | ▷ | ▷ | ▷ | ▷ | 86 | 31 | 98.9 | 120 |
| 13 | 750 | ▷ | ▷ | ▷ | ▷ | 89 | 35 | ▷ | 104 |
| 14 | 700 | ▷ | ▷ | ▷ | 0 | 88 | 30 | 97.9 | 116 |
| 15 | 600 | 50 | 6.96 | 4.900 | 0 | 76 | 60 | 水銀遊離 | - |
| 16 | ▷ | 55 | 5.7 | 4.700 | 0 | 83 | 50 | ▷ | - |
| 17 | ▷ | 65 | 5.32 | 5.100 | 0 | 84 | 38 | 98.7 | 125 |
| 18 | ▷ | 72 | 4.82 | 5.300 | 0 | 91 | 30 | 97.7 | 121 |
| 19 | ▷ | 55 | 6.32 | 5.000 | 300 | 85 | 33 | 99.2 | 122 |
| 20 | ▷ | 65 | 5.7 | 5.300 | 700 | 93 | 25 | ▷ | 112 |
| 21 | ▷ | 72 | 4.82 | 5.000 | 300 | 96 | 25 | 99.1 | 112 |
| 22 | ▷ | ▷ | ▷ | ▷ | 500 | 89 | 30 | 98.9 | 121 |

(e) 追加(第二回)酒精 今迄の試験に於て、追加酒精を使用した場合には雷汞の純度は向上する傾向があるので、之を確認する為、同一反応條件に於て化成し、反応時間に対する反応温度を追加酒精の有無によつて比較実験した。図5の曲線aは追加酒精を使用せずに、酒精5.3kgを一回に加えて反応を行つた場

合で、最高91°Cに達しているが、之に追加酒精500gを反応開始後18分、即ち反応温度が再び上昇し始めた時に注入すると、図5の曲線bに示す如く注入した瞬間から急激に低下して行く。既報の如く反応20分では雷汞の小結晶が既に生成せられ、生長の過程にあるので生成された雷汞結晶は90°C以上の母液中に放置される事となり、且反応母液中には遊離水銀が存在する為、分解を起す可能性があつて、反応最高温度が高い程分解の確率が増加する。此處で追加酒精を加える事は、反応温度を下げて分解する割合を減少させると共に、母液中には尙多量の硝酸があるので、遊離水銀は酒精と更に反応して雷汞を生成するものと思われる。故に酒精の代りに水を加えても反応温度だけは下る筈である。実際、酒精の代りに水を加えると、幾分純度の良好な雷汞を得るが、遊離水銀を雷汞に化成する事は不可能であるから、酒精程高い純度のものは得られない。故に純度を向上させるには酒精の追加が最適である。

図 5

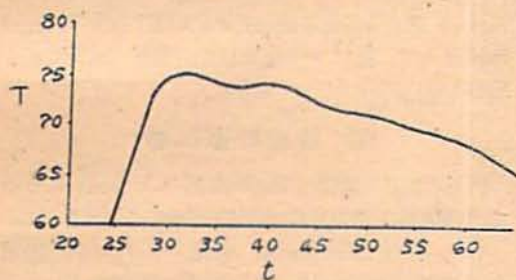


(f) 硝酸水銀の液温 硝酸水銀の液温に依る影響を見る為、600gの水銀を61%の硝酸5.7kgに溶解した硝酸水銀の液温を25, 35及び45°Cに変化してNo. 10の條件で化成を行つた。追加酒精を使用している為純度は總て99.2%で極めて良好であつたが、反応最高温度は硝酸水銀の液温が高くなるに従つて上昇するので、反応時間は短くなつて收率も124, 120及び118と次第に減少した。即ち硝酸水銀の液温が、低くなる程收率は増加するが、余り低いと水銀が遊離するので20°C前後が最適であると考えられる。尚酒精に就ても同様な関係があると思われるが、温度が上昇するに従つて酒精の揮発量が増加するので温度は低い方がよいと思われる。

IV 純白色雷汞

灰色雷汞が生成される場合に、反応最高温度附近に於ては水銀が遊離する為反応液は黒色を呈し、此の遊離水銀が結晶生長中に混入する結果普通工業的に製造されるものは灰色を呈する。故に此の遊離水銀を完全に反応させる事が出来れば、遊離水銀が生長中の結晶面に附着して、Van der Waalsの引力が弱い(010)面の生長を妨げる事が無いから、雷汞の各面(001)、(100)及び(010)は充分に生長して、無色透明なダイヤモンド型結晶が出来る筈である。之には追加酒精だけでは不充分であるから既報の如く(工火23, P107), 特に多量の硝酸と酒精を使用して実験を行つた。即ち水銀77gに対し、61%の硝酸4.42kg, 酒精6.3kgを使用した。反応経過は図6に示す如く、反応開始が極めて遅く、20分頃から反応が始まり、30分で最高

図 6



75°Cに達し70~75°Cで反応が1時間以上も続く。その間反応液は激しく泡立つが、溶液は黒変する事が無いから水銀は遊離しない。従つて製品は總て三軸方向に完全に発達した無色透明なダイヤモンド型結晶であつた。收量は56gで水銀100に対し僅か72である。

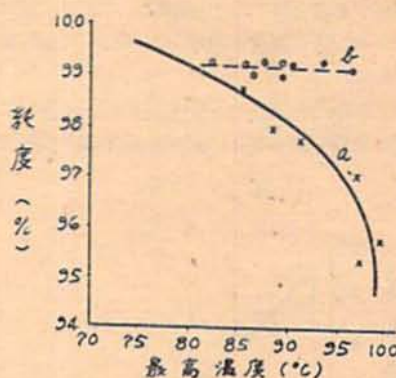
普通工業的に製造される場合には、濃縮液中に約10%、母液中に約10%の雷汞が溶解して居るので、純白色雷汞の場合の如く反応液が5倍以上ある場合には約50%の雷汞が母液中に溶解し、且濃縮液中の水

銀量も増加するから之を15%位に考えれば、実際には水銀100に対し120位の雷汞が生成されているものと考えられる。

V 雷汞の純度に及ぼす影響

別に報告する如く、雷汞の純度は雷管の発火率に大いに影響し、純度が低下すると発火率も著しく低下し98%以下のものは使用出来ないで、雷汞は純度98%以上のものを製造しなければならない。今迄の実験結果から純度に及ぼす影響を調べて見ると、一般に反応最高温度と追加酒精とに大いに関係するものと思われるので、今横軸に反応最高温度を縦軸に純度を取つて、先づ追加酒精を使用しない場合に於ける実験結果を示すと、図7の曲線aの如く最高反応温度が高くなるに従つて純度は急激に減少して行くので、最高温度は85°C以下に保つ必要がある。

図 7



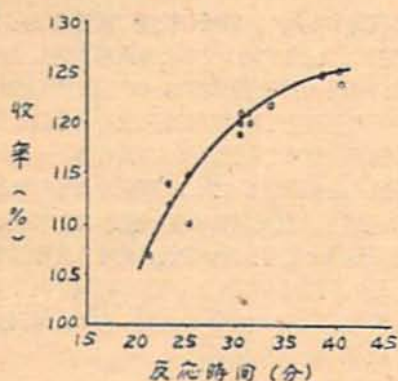
然るに追加酒精を使用した場合には、同図の点線りに示す如く最高温度に関係なく常に純度99%の雷汞が得られた。之は既述の如く、追加酒精は生成雷汞の分解を減少させ、且水銀の遊離を防止する事に起因するものと思われる。故に純度を上げるには追加酒精を必要とする。

VI 雷汞の收率に及ぼす影響

工業的に雷汞を製造する場合には、純度の高い雷汞を多量に製造する事が望ましい。純度に就ては既に結論を得たので、今收率だけに就て考えると、今迄の実験結果から收率に最も関係のあるのは、反応時間である。故に横軸に反応所要時間を、縦軸に收率を取つて前記の成績を入れて見ると、図8に示す如く抛物曲線を辿つて、反応時間が長くなるに従つて收率は増加し、略々一定値の126に近づいて行く。但し50分以上になると、酒精及び硝酸を多量に使用した純白色雷汞の場合を除いては、水銀が遊離して実用に適さなくなる。

理論的には水銀の140%迄出来る筈であるが其の一部(約10%)は反応生成ガス中に逃げ去り、又他の一部(約10%)は反応母液中に溶解するので、普通工業

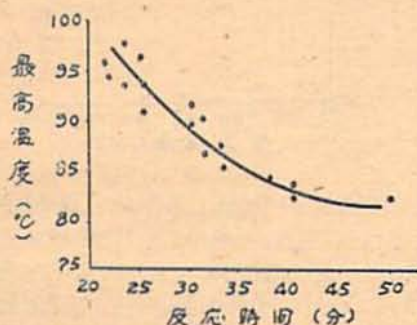
図 8



的に生産する場合は120を標準にして居る。故に反応時間30~40分の場合が収率120~125で最も良い条件と考えられる。

次に反応時間を横軸に、反応最高温度を縦軸にとつて両者の関係を調べると、図9に示す如き曲線で表わ

図 9



され、反応時間が長くなるに従つて、反応温度は低くなる。即ち雷汞結晶の生長が完全に行われ、且一度生成された雷汞も母液中に溶解若しくは分解する事が多い為、雷汞の収率が增加するものと思われる。要するに反応温度が低く、且反応時間が長い程雷汞の収率は増加する傾向がある。

VIII 反応最高温度と有効原料比

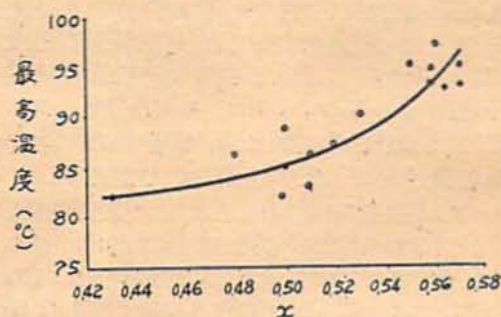
反応最高温度が雷汞の純度及び収率に著しい影響を及ぼす事は明らかとなつたが、此の反応最高温度を支配するものは何であるか、その原因を確める必要がある。今化成反応に就て考えると、之に使用される硝酸の量をAg、濃度を%とすれば純硝酸量は nAg である。水銀量をBgとすれば、硝酸水銀を作るに必要

な硝酸量は mBg となる。但し $m/2$ は(硝酸の分子量)/(水銀の分子量)を表わす。従つて反応開始時に、第一回の酒精量Cgと反応する純硝酸量は $(nA-mB)g$ である。故に反応最高温度は反応の最初の条件、即ち純硝酸量と酒精量との比、有効原料比 x に係る筈である。ここに

$$x = \frac{nA-mB}{C}$$

x が大きい程硝酸量が多くなる結果、反応が激しくなつて最高温度は高くなるが、反対に酒精量が多くなると、 x は小さくなつて温度も低くなる筈である。 m の値は計算の結果、0.63であるから各実験例に就て x を計算し横軸に x を、縦軸に反応最高温度を取つて見ると、図10に示す如く滑らかな曲線を描いて、 x の増加に従い反応最高温度が次第に上昇して行く事が認められる。

図 10



実験結果から最高反応温度としては85~90°Cが最適であるから、 x の値としては0.50~0.53が良いと思われる。実験のNo.10は x が0.53で最も最適と思われる。要するに反応最高温度を支配するものは有効原料比 x で、逆に x が解れば生成雷汞の純度並びに収率は略見当がつくわけである。

VII 雷汞貯蔵試験

雷汞の純度は雷管の発火率に重大な影響があるので、各種貯蔵試験を行つて、其の性能変化を調査した。

(a) 長期常温貯蔵試験 純度99.15%の灰色雷汞を下記各種条件の下に、常温の儘一年間貯蔵し、一箇月毎に雷汞の純度をアルカリ法で測定して、純度変化を調査した。

- (イ) 空气中
- (ロ) 水中で毎月水を取換える
- (ハ) 水中で水を全然取換えない

成績は表2に示す如く(イ)と(ロ)では変化を認めないが、(ハ)では約1%純度が低下している。之は雷汞が弱酸である雷酸の水銀塩である為、水中で極く僅かながら解離し、其の機活性に依つて長い間には

表 2

| 方法/経過月 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % |
| イ | 99.15 | 99.15 | 99.15 | 99.15 | 99.15 | 99.15 | 99.14 | 99.14 | 99.15 | 99.14 | 99.15 | 99.14 |
| ロ | 99.15 | 99.15 | 99.15 | 99.14 | 99.15 | 99.14 | 99.14 | 99.15 | 99.14 | 99.15 | 99.14 | 99.14 |
| ハ | 99.14 | 99.13 | 99.10 | 99.05 | 99.00 | 98.85 | 98.72 | 98.55 | 98.47 | 98.38 | 98.25 | 97.94 |

分解を起し純度が低下するものと思われる。即ち雷管を水浴する場合には、毎月一回以上水を取換えなければならない。

(b) 短期高温貯蔵試験：純度 99.1% の灰色雷管を高温に於て、各種条件の下に 8 時間貯蔵して、1 時間毎に純度を測定した。成績は表 3 に示す即ち大気中

表 3

| 貯蔵法 | 温度 °C | 貯 蔵 時 間 | | | | | | | |
|-----|----------|---------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| | | % | % | % | % | % | % | % | % |
| 大気 | 60 | 99.1 | 99.1 | 99.1 | 99.1 | 99.1 | 99.1 | 99.1 | 99.1 |
| 水 | 80 | 94.5 | 92.8 | 91.5 | 90.5 | 89.8 | 89.1 | 88.5 | 88.0 |
| 母液 | 80 | 92.8 | 90.4 | 89.5 | 88.2 | 87.6 | 87.0 | 86.5 | 86.1 |

では 50°C で 8 時間貯蔵しても変化はない (実際作業に於て雷管を 50°C に 24 時間乾燥している)。然るに 80°C の水中及び母液中では純度低下が大きく、1 時間後には 98% より遙に下つて実用に適さなくなる。特に後者に於て純度低下の著しいのは酸の影響と考えられる。雷管の化成中には液温が 90°C 附近に達するので、一度生成された雷管結晶は高温の母液中に存在する結果、当然雷管の分解が考えられる。従つて反応最高温度が高い程雷管の純度は下るので実験の結果と一致する。故に追加酒精を加えると、反応温度は下り、反応母液の酸性は弱くなる為雷管の分解は減少

し、且遊離水銀が更に反応して新しく雷管が生成されて行く結果、雷管の純度は向上するものと考えられる。

IV 結 論

雷管の発火率は雷管の純度により著しく影響されるので雷管化成の原料及び製造条件を変化して反応中の温度及び反応時間を測定し、純度及び収率に及ぼす影響を研究した。

- (1) 雷管の化成開始後、約 15 分に於て反応液は最高温度 (85~96°C) に達する。
- (2) 反応中、雷管は先づ無色透明な微小のダイヤモンド型結晶を生じ、之が互に密着して生長して行くが、其の間に遊離水銀が附着する為一般に灰色を呈する。従つて灰色雷管は遊離水銀の存在する結果破壊し易く且感度も鋭感になるものと思われる。
- (3) 硝酸水銀の液温が高くなるに従つて収率は減少する。
- (4) 反応最高温度が高い程雷管の純度は低下するが、追加酒精を使用した場合には常に純度 99% 附近のものが得られる。
- (5) 反応時間が長い程収率は増加する。
- (6) 反応最高温度は硝酸量と酒精量に関係し、前者は反応を促進させ後者は反応を抑制する。

(終り)

Fundamental Researches on Mercury-fulminate Blasting Caps.

(III) Purity and Yield of Fulminate.

By Takeichi Mataka.

The purity of mercury fulminate is an important factor controlling the explosion probability of blasting caps; i.e. the purity of more than 98 percent is required. Thus experiments were carried out to find the adequate conditions for preparation of fulminate with high purity and high yield. The results obtained are as follows.

- (1) The temperature of reaction reaches its maximum (85~96°C) about 15 minutes later.
- (2) As the temperature of mercury nitrate rises, the yield decreases.
- (3) The higher the maximum temperature of reaction, the less the purity of fulminate is. But when alcohol is added on the way of reaction, the purity of more than 99 percent is constantly obtained.
- (4) The longer the time of reaction, the greater the yield is. The most adequate time of reaction is 30 or 40 minutes.
- (5) The maximum of reaction temperature is affected by the mixture ratio of alcohol and nitrate: alcohol represses while nitric acid promotes the reaction. (Teikoku Kako K. K.).