

ピクリン酸鉛複塩について

奥村快也* 蓮江和夫* 岡崎一正*

ピクリン酸は金属と反応してピクリン酸塩を生成し、重金属塩は特に鋭感になるとみなされているが、ピクリン酸鉛複塩は点火薬や起爆薬として好適であるという報告がある。しかし、この複塩の性質については不明な点が多いので、数種類の複塩を合成して感度等について基礎的実験を行った。複塩の合成は比較的容易で安全であった。合成した鉛塩について、熱、落つゝい衝撃、摩擦、電気火花などに対する感度を調べた。

試験結果から、ピクリン酸鉛複塩は、現用されているレゾルシンのニトロ誘導体の鉛塩よりも鈍感で、電流による発火性も良好であることがわかり、点火薬あるいは起爆薬として実用可能性があると考えられる。

1. 緒言

ピクリン酸鉛複塩については、わが国では、ほとんど検討されてないので、先ず米国特許¹⁾に基づいて6種類の三重塩(3種の鉛塩の複塩)を合成した。この複塩は、一塩基性ピクリン酸鉛と弱酸の鉛塩をホストとし、硝酸鉛をゲストとする包接化合物とみなされている。本研究で対象とした弱酸の鉛塩は、酢酸鉛(これを含む三重塩を TSAc と略記する。以下5種類の弱酸の鉛塩に対する略記についても同様)、次亜リン酸鉛(TSH)、塩素酸鉛(TSC)、アジ化鉛(TSAz)、ギ酸鉛(TSF)およびグリコール酸鉛(TSG)である。三重塩以外に比較のため、一塩基性ピクリン酸鉛・酢酸鉛(DS)と中性ピクリン酸鉛(NS)も合成して、これら複塩の性質の把握などを目的とする基礎的実験を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験方法および実験結果

2.1 鉛塩の合成

2.1.1 一塩基性ピクリン酸鉛・硝酸鉛・酢酸鉛(TSAc)

1lの四つ口丸底フラスコにピクリン酸23gを入れ水250mlを加えた液(ピクリン酸は完全には溶解してないが、以下ピクリン酸溶液23g/250mlのように略記)を攪拌しながら酢酸ナトリウム14.5gを加え、温度を50~55℃に上げる。溶液は黄褐色となる。次に50mlの水に水酸化ナトリウム9gを溶かした溶液を加えると反応液は黄色となり、一部ゲル化する。次いで300mlの水に硝酸鉛152gを溶かした溶液(以下

硝酸鉛水溶液152g/300mlのように略記)を徐々に加えると黄色沈殿が生ずる。収量60g。

2.1.2 一塩基性ピクリン酸鉛・硝酸鉛・次亜リン酸鉛(TSH)

ピクリン酸溶液23g/250mlを70~75℃に保って、50mlの水に次亜リン酸ナトリウム12gと水酸化ナトリウム9gを溶かした溶液を徐々に加えると反応液は赤褐色となり、一部ゲル化する。次に硝酸鉛水溶液150g/300mlを加えると黄褐色沈殿が生ずる。収量60g。

2.1.3 一塩基性ピクリン酸鉛・硝酸鉛・塩素酸鉛(TSC)

ピクリン酸溶液23g/250mlを50~55℃に保って、50mlの水に塩素酸ナトリウム12gと水酸化ナトリウム9gを溶かした溶液を徐々に加えると反応液は黄色となり、一部ゲル化する。次に攪拌しながら硝酸鉛水溶液152g/300mlを加えると黄色沈殿が生ずる。収量65g。

2.1.4 一塩基性ピクリン酸鉛・硝酸鉛・アジ化鉛(TSAz)

ピクリン酸溶液11.5g/150mlを70~75℃に保って、50mlの水にアジ化ナトリウム3.5gと水酸化ナトリウム4.5gを溶かした溶液を徐々に加えると反応液は黄色となり、一部ゲル化する。次に攪拌しながら硝酸鉛水溶液75g/200mlを徐々に滴下すると黄色沈殿が生ずる。収量28g。

2.1.5 一塩基性ピクリン酸鉛・硝酸鉛・ギ酸鉛(TSF)

ピクリン酸溶液11.5g/150mlを70~75℃に保つ

昭和50年10月8日受理

*防衛大学校化学教室 〒239 横浜賀市東水 1-10-20

Table 1 Elementary analysis of lead salts

| Element | TSAc | TSH | TSC | TSAz | TSF | TSG | DS | NS |
|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| C (%) | 12.5 (12.3) | 13.0 (9.1) | 10.5 (9.0) | 9.8 (9.4) | 13.4 (11.0) | 11.3 (12.1) | 17.4 (15.6) | 21.1 (21.7) |
| H (%) | 0.7 (0.8) | 0.7 (0.5) | 0.5 (0.4) | 0.6 (0.4) | 0.6 (0.5) | 0.6 (0.7) | 0.9 (1.0) | 0.7 (0.6) |
| N (%) | 7.5 (7.2) | 8.2 (7.0) | 7.9 (7.0) | 14.2 (12.8) | 8.6 (7.6) | 7.3 (7.0) | 9.5 (6.8) | 12.1 (12.7) |
| Pb (%) | 54.0 (53.1) | 46.4 (52.2) | 48.0 (52.2) | 55.6 (54.3) | 49.6 (54.1) | 55.0 (52.0) | 44.8 (50.5) | 30.6 (31.2) |

() Theoretical value

TSAc : Triple salt—monobasic lead picrate·lead nitrate·lead acetate

TSH : Triple salt—*ν* ·lead hypophosphateTSC : Triple salt—*ν* ·lead chlorateTSAz : Triple salt—*ν* ·lead azideTSF : Triple salt—*ν* ·lead formateTSG : Triple salt—*ν* ·lead glycolate

DS : Double salt—monobasic lead picrate·lead acetate

NS : Normal lead picrate

て、50 ml の水にギ酸ナトリウム 3.5 g と水酸化ナトリウム 4.5 g を溶かした溶液を徐々に加えると反応液は黄色となる。次に硝酸鉛水溶液 76 g/200 ml を徐々に滴下すると黄色沈殿が生ずる。収量 27 g。

2.1.6 一塩基性ピクリン酸鉛・硝酸鉛・グリコール酸鉛 (TSG)

ピクリン酸溶液 11.5 g/150 ml を 50~55℃ に保って、70 ml の水にグリコール酸 4.25 g と水酸化ナトリウム 7 g を溶かした溶液を徐々に加える。次に硝酸鉛水溶液 76 g/200 ml を徐々に滴下すると黄色沈殿が生ずる。収量 20 g。

2.1.7 一塩基性ピクリン酸鉛・酢酸鉛 (DS)

ピクリン酸溶液 5.8 g/250 ml を 50~55℃ に保って、水酸化ナトリウム水溶液 2.25 g/12.5 ml を徐々に加えると溶液は淡黄色となる。攪拌しながら酢酸鉛水溶液 27.5 g/75 ml を徐々に加えると黄色沈殿が生ずる。収量 15 g。

2.1.8 中性ピクリン酸鉛 (NS)⁹⁾

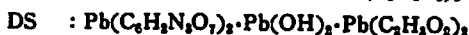
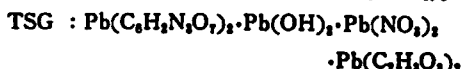
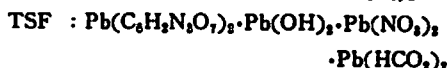
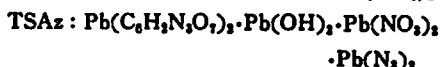
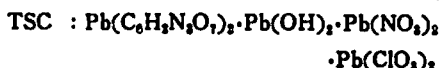
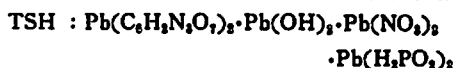
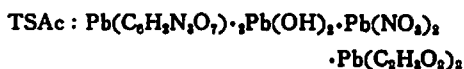
ピクリン酸 50 g を 2 l の三口丸底フラスコに入れ 750 ml の水を加え、温度を 70~75℃ に保って、酸化マグネシウム 2.5 g を、次に徐々に酢酸鉛水溶液 36 g/180 ml を加えると黄色沈殿が生ずる。収量 36 g。

上記いずれの方法においても、後反応を約 30 分間行ない、沈殿を分別して水洗、乾燥する。

2.2 各鉛塩の分析

上記の合成法で得た各種の鉛塩の元素分析結果を Table 1 に示す。各鉛塩とも元素分析値と化学組成を

それぞれ次のように推定して計算した理論値とはほぼ一致している。



元素分析値だけで完全に断定はできないが、一応目的とする鉛塩が合成されたものとして、それらの諸性質を検討することとした。

2.3 各鉛塩の性質

合成した各鉛塩について、熱、落つい衝撃、摩擦および電気火花に対する感度特性を調べた。さらに電機加熱による発火性を確かめるため、代表的な薬種について、一定電流に対する点火時間を測定した。

2.3.1 感度試験

熱感度はグループ式発火点試験器により、1 回の試料量を約 5 mg として試験した。結果を Fig. 1 に示

Table 2 Sensitivity characteristics of lead salts

| Species | Ignition temperature at 5 sec point (°C) | 50% Initiation point | | Electric spark (mJ) |
|---------|--|----------------------|--------------------|---------------------|
| | | Impact test (cm) | Friction test (kg) | |
| TSAc | 243 | 32.8 | 1.25 | 13.4 |
| TSH | 248 | 53.2 | 1.88 | 7.2 |
| TSC | 241 | 27.0 | 1.71 | 4.1 |
| TSAz | 246 | 43.5 | 1.19 | 3.2 |
| TSF | 237 | 41.5 | 0.96 | 9.8 |
| TSG | 227 | 71.4 | 0.68 | 7.8 |
| DS | 241 | 39.9 | 1.31 | 119 (3/10) |
| NS | 262 | 31.5 | 5.18 | — |

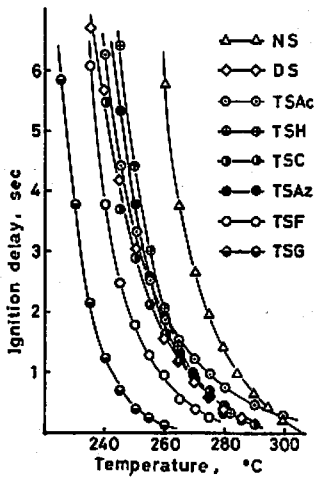


Fig. 1 Ignition delay as a function of temperature

す。

衝撃感度は2 kg落ついで使用して試験し、UD法で試行回数を60以上して各落高に対する推定爆発率を求めた。得られた感度曲線を Fig. 2 に示す。

摩擦感度はBAM式摩擦感度試験機で測定し、衝撃感度の場合と同様なUD法で各荷重に対する推定爆発率を求めた。その結果は Fig. 3 のとおりである。

電気火花感度の測定には起爆薬用の装置を使用し、コンデンサー容量(C)を100または1060 pF、印加電圧(V)を8~20 kVとした。電極の間隔は2 mmとし、試料約60mm³を内径3 mm、肉厚1 mmの塩化ビニル管に充てんし、50%爆点を求めるため、同一電圧で連続10回ずつ試験した。発火エネルギー(E)はコンデンサーに充電されたエネルギーがすべて試料に与えられたと仮定して $E=1/2 CV^2$ で計算した。試験結果

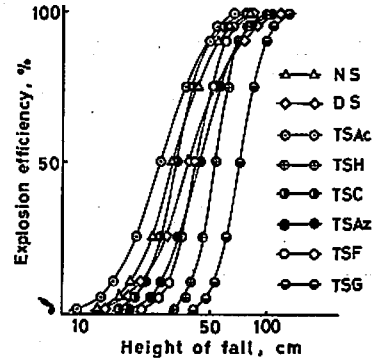


Fig. 2 Impact sensitivity curves

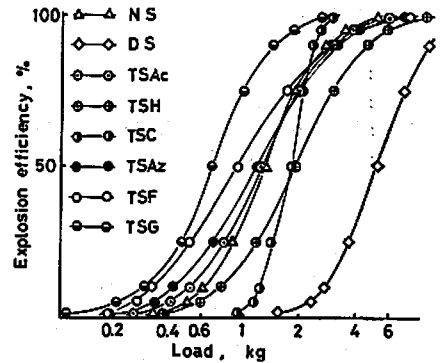


Fig. 3 Friction sensitivity curves

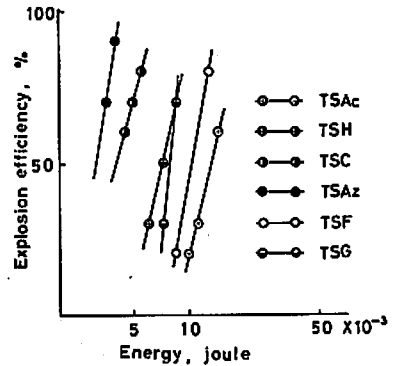


Fig. 4 Electric spark sensitivity

を Fig. 4 に示す。

発火点試験から求めた5秒発火点、落ついで試験および摩擦試験でUD法による結果から求めた50%爆点と電気火花感度試験から推定した50%爆点を一括して Table 2 に示す。

2.3.2 電流による発火試験

感度試験において、発火したときの爆発の強さが著しく異なると認められた TSAc(最弱)と TSAz(最強)を代表に選び、0.5~0.6 Ωの電気雷管用電橋(白

Table 3 Excitation time of lead salts

| Species | Average bridgewire resistance (Ω) | Current (A) | Mean excitation time (ms) | Critical ignition energy (mJ) |
|---------|--|-------------|---------------------------|-------------------------------|
| TSAc | 0.56 | 1 | 3.38 | 1.89 |
| TSAz | 0.53 | 1 | 3.20 | 1.70 |

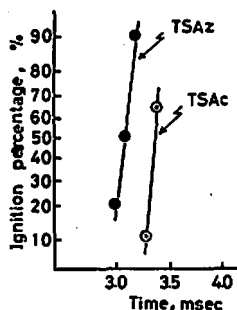


Fig. 5 Relation between application time and ignition percentage for a direct current of 1 ampere

金イリジウム線)を使用し、1Aの直流に対する平均点火時間を求めた。試料は電橋を囲んだビニル管内に0.8g/cm³の密度に装てんし、定電流装置とタイムカウンターにより、古沢⁹⁾の方法に準じて、各通電時間における試行数を20として測定した。その結果はFig. 5とTable 3に示すとおりである。

3. 考察

3.1 鉛塩化について

複塩の合成は比較的容易で安全であるが、精製が困難なため、純品を得難い。鉛量は、ホスト分子中にゲスト分子である硝酸鉛を完全に包接していない部分や中性塩が存在すれば少なくなり、二塩基性塩などが副生したり、包接以外に吸着が起ったりすれば多くなる。ホスト分子の性質によっても包接のされ方が異なると考えられるので、より純度の高いものを得るには、予備実験で、使用する硝酸鉛の量と生成する鉛塩の鉛量との関係を十分に確認しなければならない。

3.2 感度特性について

5秒発火点に基づいて熱感度の高いものから並べると、TSG>TSF>TSC>DS>TSAc>TSAz>TSH>NSとなる。

衝撃感度については50%爆点によると、鋭感なものから順に、TSC>NS>TSAc>DS>TSF>TSAz>TSH>TSGとなる。爆、不爆の判定は、NSを除き明瞭な爆発音を発するので容易であった。TSAzとTSFの爆発は強力で、円筒コロを破壊することがあ

った。これらの鉛塩はすべて、野中⁹⁾の結果と比較して、衝撃に対してはレゾルシンのニトロ誘導体の鉛塩よりはるかに鈍感であることがわかった。

摩擦感度も50%爆点に基づけば、TSG>TSF>TSAz>TSAc>DS>TSC>TSH>NSである。爆、不爆の判定は、TSAz、TSF、TSGでは容易であったが、TSAc、TSH、TSC、DSの場合には、小荷重のときは困難なこともあり、NSではさらに困難であった。なお、TSAzの場合には、使用した摩擦板の約20%が破壊された。摩擦に対しては、レゾルシンのニトロ誘導体の鉛塩と比較すると、モノまたはジニトロレゾルシンの鉛塩とほぼ同程度で、トリニトロレゾルシンの鉛塩より鈍感である。

電気火花に対しては、三重塩の多くはその50%爆点が10mJ前後にあり、最も鋭感なTSAzでも3.2mJで、水島⁹⁾によるトリシネートの30~100μJに比べるとはるかに鈍感で安全なことがわかる。

3.3 電流による発火性

選定した2種類の三重塩について測定した点火時間の値を、使用した電橋の抵抗が若干相違していることを考慮に入れて、古沢⁹⁾のクレゾール系およびレゾルシン系の鉛塩についての結果と比較すると、ほとんど差異はなく、すなわち臨界点火エネルギーがほぼ同程度で、電橋加熱による発火性は常用されているレゾルシン系鉛塩などと同等とみなされる。したがって、点火薬としての実用性が認められる。

4. 結言

数種のピクリン酸鉛複塩を合成し、主として感度の面から検討した。合成は、起爆薬としては比較的容易であり、また現用されているレゾルシン系の鉛塩よりも安価で、安全性の面でも優れていると思われる。特に、そのままでは鋭感で危険なアジ化鉛を錯体とすることで感度が著しく低下し、取り扱いが容易になったことは注目すべきである。しかし、実用化にあたっては、さらに安定度や起爆力に関する試験が必要であろう。

終りに、電気火花感度試験の実施に当り、御援助下さった東京工業試験所第7部の水島容二郎氏、中野義信氏に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) J. F. Kenney, U. S. P. 3, 262, 956 (1966)
- 2) J. F. Kenney, U. S. P. 3, 293, 091 (1966)
- 3) 木下四郎, 中原正二, 工火協誌, 17, 207 (1956)
- 4) 古沢典彦, 工火協誌, 33, 349 (1972)
- 5) 野中明範, 岡崎一正, 工火協誌, 32, 68 (1971)
- 6) 水島容二郎, 中野義信, 工火協誌, 31, 170 (1970)

Complex salts of basic lead picrate

by K. Okumura, K. Hasue and K. Okazaki

This paper presents the results of experimental investigation on the preparation and properties of complex salts of basic lead picrate. The methods of preparation have consisted in adding an aqueous solution of lead nitrate to an aqueous solution of picric acid containing the salts of weak acid.

The sensitivities to heat, impact, friction and electric spark were determined on various species of complex salts of basic lead picrate. The results obtained were summarized and more detailed sensitivity curves for complex salts were shown. According to the results, complex salts are not so sensible as lead trinitroresorcinate.

The excitation time of hot wire ignition for some of the complex salts is given in Table 3.

(Department of Chemistry, National Defense Academy, Yokosuka, Japan)

ニュース

発破用 多重目盛メータ 616 A 型

発破用多重目盛メータ 616 A 型は Atlas Powder 社から出され、新しい用途の多い携帯用の電気テスト用のメータとして認められている。

この装置は発破作業における電線の接続のチェックに用いられる。例えば電気雷管の点火用電源としての安定性を見るため AC、DC の電線路の電圧は 600 V | まで測定できる。発破回路テスターとして電気雷管、雷管回路の抵抗測定、発破母線、直並列回路における直列回路のバランスのチェック等である。

この装置は、MESA によって坑内での使用が認可されている。オーム計のレンジ切替のときの零点調節のノブに特徴がある。

測定の範囲は AC 電圧 (4 レンジ)、AC ミリ電圧 (1 レンジ); DC 電圧 (4 レンジ)、DC ミリ電圧 (1 レンジ); 抵抗 (4 レンジ)、内部電池のチェックとからなっている。

Manufacturers Forum

Mining Congress Journal, July 1975

(岩武)

工業化学世界会議 1976

昭和51年6月28、29、30日7月1日にアムステルダムにおいて表記 (World Congress on Chemical Engineering) がヨーロッパ工業化学連合と国際同連合によって開催されます。4人の幹事と各国の30人の分担で、将来方向を探究して開かれます。主要6セクションはケミカルエンジニアリングの進歩、ケミカルエンジニアリングにおける協力研究、食糧工学、エネルギーと資源、環境と人類活動、科学と工学における教育です。

各セクションで一般講演後パネル討論を行なうことになっています。その外特定項目の蒸留、粉体、情報等もあります。参加申込みは期限切れですが、議事録は Elsevier Scientific Publishing Co P. O. Box 330 Ams. に申込みとなっています。

(水島)