

電気雷管に関する研究 (第7報)

試料点火薬の合成について

(昭和31年7月20日 受理)

木下四郎・中原正二

(日本化薬株式会社折尾作業所)

緒 論

前報において筆者等は電気雷管用点火薬について主として海外で如何なる研究が行われ、又如何なるものが使用されて来たかを述べた。一方我が国では昭和23年頃迄電橋の周囲に繊維状綿薬を挿入した所謂綿薬式点火薬が使用されていたが、無ガス段発電気雷管の出現によりガスを多量に発生するこの種の点火薬は無孔遅発電気雷管用点火薬としてはもはや十分な機能を有していないことがわかった。又雷管の至完爆距離も綿薬式はその薬量と共に次第に大となり遂には雷管の不完爆(半爆)現象を見ることも明らかとなり点火玉式に比して劣っていることも分つて来た。かくて現在我が国では綿薬式点火薬は完全にその姿を消し、専ら点火玉が使用されている。

我々は電気雷管設計上必要な点火薬の諸要因の合格規準数値を検討するに当り合成点火薬のニトロ基の数及びその位置等点火薬の化学構造と性能との関係を知

るため、2-ニトロロズルシン、2,4-ジニトロロズルシン、2,4,6-トリニトロロズルシン、*o*-ニトロフェノール、*m*-ニトロフェノール、*p*-ニトロフェノール、2,4-ジニトロフェノール、2,4,6-トリニトロフェノールの中性及び塩基性鉛塩を選び、又比較のために既知の点火薬ジアゾジニトロフェノール、テトラセン、及びジニトロロズルシン鉛を使用した。

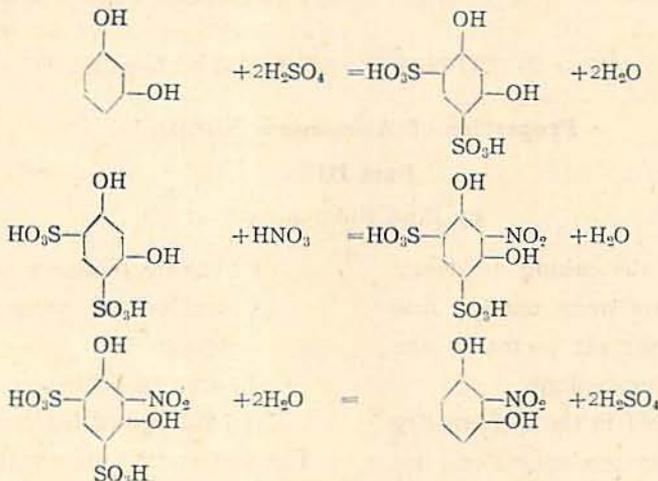
本報においては、これらの点火薬について我々が採つた合成法を簡単に記する。

第2章 点火薬の合成

2.1) 2-ニトロロズルシン鉛

a) 2-ニトロロズルシン

2-ニトロロズルシンは融点 85°C の橙色の結晶でロズルシンからスルホン化、ニトロ化、スルホン基の離脱の三段階を経て合成される。反応式は次の通りである。



スルホン化。三つ口フラスコにロズルシンの7倍量の16%発煙硫酸($d=1.875$)を入れ、冷却攪拌しつつ30°C以下でロズルシンを少量宛添加する。添加終了後漸次温度を上昇して80~90°Cで2時間加熱しスル

ホン化を完全に行う。濃硫酸を使用しても反応は進行するが、生成物の収量が若干少なくなる。

ニトロ化。混酸は16%発煙硫酸40、97%硝酸13の比の混合物を使用する。硝酸が理論量の1.2~1.3倍

のとき最も収率がよい。スルホン化物中に冷却攪拌しながら10~20°Cに於て混酸を滴下する。滴下後60°Cで2時間後硝化を行う。

スルホン基の離脱。ニトロ化物を冷却して同量又はそれ以上の水を加えて稀釈し115~125°Cの液温で水蒸気蒸溜を行う。これ以下の温度ではスルホン基が離れず、従つて2-ニトロレゾルシンが生成しない。溜出物を冷却して析出する赤色固状の2-ニトロレゾルシンを濾過し、冷水で洗滌後乾燥する。収量は最高理論量の60%である。

b) 中性-2-ニトロレゾルシン鉛

2-ニトロレゾルシンを粉碎して水に懸濁させ55~60°Cで理論量の50~75%の酸化マグネシウム粉末を十分攪拌しながら加えると、殆んどが溶液となり黒赤色を呈する。不溶解分を濾過して除いた後、55~60°Cにて攪拌しながら理論量の醋酸鉛又は硝酸鉛水溶液を滴下すると2-ニトロレゾルシン鉛の明るい褐色沈澱を生ずる。濾過して水洗を十分行い、40°Cで乾燥する。実験例を挙げると次の通りである。

2-ニトロレゾルシン	30g/450ccH ₂ O
MgO	4.2g
Pb(CH ₃ COO) ₂	63g/200ccH ₂ O
収量	60g

c) 塩基性-2-ニトロレゾルシン鉛

2-ニトロレゾルシン1モルに対し、苛性ソーダ4モル、硝酸鉛2モルを使用する。苛性ソーダ1規定液を50~55°Cにて加熱攪拌しその中に2-ニトロレゾルシンの粉末を少量宛加えて溶解する。液は黒赤色を呈する。次に硝酸鉛水溶液を50~55°Cにて滴下すると褐色の鉛塩の沈澱を生ずる。最後に醋酸を少量加えてpHを6.0附近にする。実験例は

2-ニトロレゾルシン	20g
NaOH	20g/500ccH ₂ O
CH ₃ COOH (20g/100cc H ₂ O)	10cc
Pb(NO ₃) ₂	100g/500ccH ₂ O
収量	36g

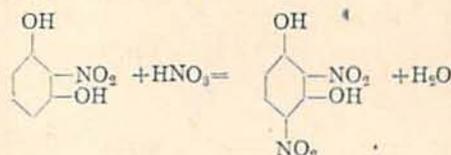
2.2) 2,4-ジニトロレゾルシン鉛

a) 2,4-ジニトロレゾルシン

2-ニトロレゾルシンを硝酸(d=1.51)で0°Cに於てニトロ化する。硝酸の量はあまり多いと後の酸の稀釈に手数がかかり、又少ないと反応熱の冷却に手間がかかる。

比重1.51の硝酸300ccを0°Cに保ち、烈しく攪拌しながら細く粉碎した2-ニトロレゾルシン60gを少量宛加える。添加後15分間攪拌を続け次いで4lの

氷水中に注入すると2,4-ジニトロレゾルシンの黄色沈澱を生ずる。これを濾過し氷水でよく洗滌した後乾燥する。氷水を使用するのは2,4-ジニトロレゾルシンの水溶性が大きい為である。収量64g(理論の83%)。反応は次式で表わされる。



b) 中性-2,4-ジニトロレゾルシン鉛

2,4-ジニトロレゾルシンから中性-2,4-ジニトロレゾルシン鉛を合成する方法は2-ニトロレゾルシンから中性-2-ニトロレゾルシン鉛を合成する方法と殆んど同じである。

実験例を挙げると、

反応温度	60~65°C
2,4-ジニトロレゾルシン	15g/300ccH ₂ O
MgO	1.5g
Pb(CH ₃ COO) ₂	24.4g/122ccH ₂ O

生成物は橙黄色の結晶である。

収量 22g

c) 塩基性-2,4-ジニトロレゾルシン鉛

塩基性2-ニトロレゾルシン鉛の合成法と殆んど同じである。

反応温度	50~52°C
2,4-ジニトロレゾルシン	20g
1/2N-NaOH	800cc
10%Pb(NO ₃) ₂	660cc
20%HNO ₃	20cc

硝酸は反応終了後、冷却してから加えてpHを6附近にする。生成物は黄色の微粉末である。

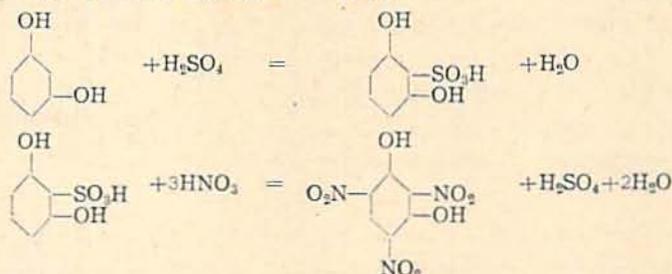
収量 59g

2.3) 2,4,6-トリニトロレゾルシン鉛 (スチアニン酸鉛・又はトリシネート)

a) 2,4,6-トリニトロレゾルシン (スチアニン酸) レゾルシンを濃硫酸でスルホン化し、之を3段階でニトロ化する。即ち1lフラスコに濃硫酸(d=1.84)360gを取り、40~43°Cで細粉したレゾルシン60gを攪拌しながら少量宛加える。反応液の色は赤色より白色乳状になり更に粘濁液となる。添加後加熱して60°Cに20分間保ち冷却する。

ニトロ化第一段階では比重1.465の硝酸144gを滴下する。温度は8~12°C。最初は激しい反応熱の為に滴下困難であるが次第に容易となり、温度急変の恐

れは少なくなる。次に比重 1.490 の硝酸 120g を 12°C にて滴下する。粘度はニトロ化が進むにつれて低下し液は次第に赤色を帯びてくる。更に比重 1.5 以上の硝酸 48g を 12°C にて滴下する。滴下が終ると液は赤



スチフニン酸は融点 175°C の黄色結晶でエチル・アルコール、エチルエーテルには溶けるが水にはあまり溶けない。

b) 中性 2,4,6-トリニトロフェノール鉛

炭酸ソーダ 12.9g を 600cc の水に溶解し加熱する。沸騰後 80°C に保つてスチフニン酸 30g を加える。此の際激しく沸騰するので少量宛微粉にして加える必要がある。2~3 時間沸騰して CO₂ を完全に逸散させアルカリ性がなくなつてから 10% 醋酸を少量加えて pH を 5.2 附近にする。濾過し濾液を分液漏斗に移す。

別に硝酸鉛 10.5g を水 600cc にとかし 80°C に加熱濾過した液をつくりこの中に先の分液漏斗中の液を徐々に滴下し反応させる。温度は 80~90°C で攪拌を激しく行い細かい結晶をつくる必要がある。滴下終了後 10~15 分間 80°C で攪拌を続ける。濾過水洗後アルコール駆水し真空乾燥又は風乾する。生成物は橙色の細かい結晶である。収量 40g。

c) 塩基性 2,4,6-トリニトロフェノール鉛

水 800cc 中に苛性ソーダ 13g を溶解し 70°C に加熱してスチフニン酸 20g を少量宛加えて溶解させる。液は赤色を呈する。濾過し濾液中に 50~60°C にて硝酸鉛 57g を 300cc の水に溶解した液を滴下する。黄色の沈澱を生ずる。20% 硝酸で pH を 5.0 附近に調節した後、濾過水洗し 40°C で乾燥する。収量 50g。

2.4) o-ニトロフェノール鉛

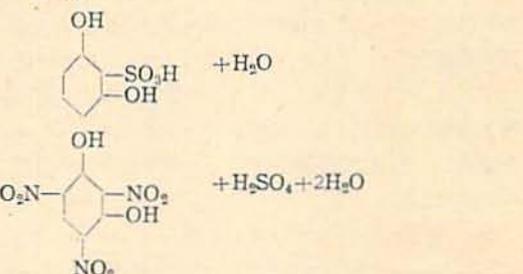
a) o-及びp-ニトロフェノール

o-ニトロフェノールはニトロベンゼンのアルカリ溶解によつても得られ、又 p-ニトロフェノールは p-ニトロフェノールから純度よく得られるがここではフェノールをニトロ化する方法を取つた。

硝酸ソーダ 80g, 濃硫酸 (d=1.82) 100g を水 200cc

色を呈し、若干の黄白色沈澱を見る。次に温度を上昇させることなく 5l の水水中に投入すると結晶は分離する。結晶は十分水洗し乾燥する。収量 50g。

反応式



にとかし、温度約 25°C にする。激しく攪拌しながら 5g のアルコール中のフェノール 50g を 30~35 滴/分で滴下する。滴下後も 30 分間攪拌を続け次いで 1 時間半放置する。2 倍容の水で処理すると赤褐色透明の heavy oil が分離する。油状物は水で 2~3 回洗つてから水蒸気蒸溜する。溜出物は黄白色の o-ニトロフェノールである。大体これで綺麗な結晶が得られるが不純物の入つていときは水蒸気蒸溜を繰返す。水蒸気蒸溜によつてオルトだけが出てバラが残るのはオルト体がケレート環を形成して独立することに帰せられる。それに対してバラ体は何分子か結合し得るし又水分子をつけることも出来るので残溜する。o-ニトロフェノールの収量 28g。

残渣物は黒色であるが 1/2 容まで濃縮し 20g の骨灰で沸騰させる。これを加熱濾過し、冷して結晶化させる。綺麗な結晶を得るには 2~3 回骨灰で精製しなければならない。このとき得られる黄色針状結晶が p-ニトロフェノールである。収量 12g。

b) 中性 o-ニトロフェノール鉛

o-ニトロフェノールを 20°C の水に懸濁させて 1/2 当量の酸化マグネシウムを作用させて桃赤色の溶液にする。溶解を完全にするために添加後 50°C まで加熱し濾過する。濾液は 0°C まで冷却した後醋酸鉛を作用させると淡黄色沈澱を生ずる。醋酸鉛添加の際液温 30°C ではタール状物質が生成して器壁に附溜するので冷却して低温で滴下しなければならない。実験例を挙げると

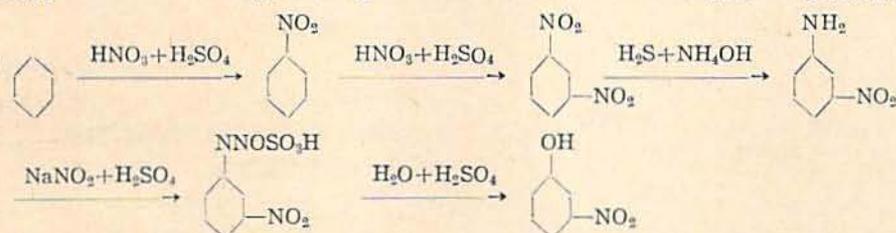
o-ニトロフェノール	15g/300 cc H ₂ O
MgO	1.08 g
Pb (CH ₃ COO) ₂	17.5g/875 cc H ₂ O
収量	8 g

c) 塩基性 o-ニトロフェノール鉛

o-ニトロフェノールをその 2 倍量の苛性ソーダ水溶

液中に 50~55°C で溶解させると赤色を呈する。濾過して不溶解分を除き、当量の硝酸鉛水溶液を滴下する温度は同じく 50~55°C。大量の沈澱を生ずるが次に 20%硝酸を加えて pH を 6.5 附近に調節すると沈澱物の量は半減する。濾過水洗し 40°C で乾燥する。

o-ニトロフェノール 20 g
NaOH 12g/400 cc H₂O
Pb(NO₃)₂ 50.6g/400 cc H₂O



m-ニトロアニリン。ジニトロベンゼン 40g をアルコール 200cc に加熱溶解し、これに 28%アンモニア水 32g を加えて液温を 20°C に保ちつつ硫化水素を飽和させる。次に逆流コンデンサーをつけてウォーターバスで 30 分間加熱し再び十分冷却させてから硫化水素を通ずる。これを 3 回繰返し生成物を水で稀釈し濾過水洗する。これを 80°C に加熱した稀硫酸で抽出しアンモニアで中和して *m*-ニトロアニリンを沈澱させる。次に水で再結晶し濾過乾燥する。収量 21g。

ニトロフェノール。*m*-ニトロフェノール 21g に水 45cc と濃硫酸 33cc との冷混合液を加える。次に細かい氷約 80g を加える。均一な混合物が出来たら亜硝酸ソーダ 10.5g 水 25cc の溶液を分液漏斗を用いて約 10 分間に混合液の底の方から加え沃化加里澱粉紙に持続的着色を与える様にする (亜硝酸ソーダ液は若干残る)。

ジアゾ化中の温度は 0~5°C に保たなくてはならない。更に 5~10 分間攪拌を続け、5 分間静置する。かくて硫酸 *m*-ニトロベンゼンジアゾニウムの結晶沈澱が出来る。

ジアゾ化進行中、別に 1 l 丸底フラスコに濃硫酸 100cc と水 75cc を加え、加熱沸騰させる。次にジアゾ化した懸濁液を盛んな沸騰を止めない程度に加えてゆく。更に数分間煮沸を続け冷たい流水中に据えた大ピーカーにフラスコの内容物を注ぎ劇しく攪拌して均一な結晶泥をつくる。冷却後濾過水洗を行う。かくて黄褐色の生成物を得るが、このままでは純度がよくないので再結晶を行う。

塩酸の 1:1 熱溶液でこの粗製 *m*-ニトロフェノールを溶解すると底部に黒色タール状物質が出来る。上澄液を濾過してタール状物質を除き、濾液を重炭酸ソ

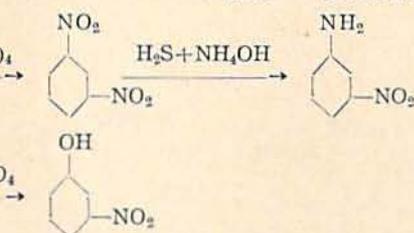
収量 19g

2.5) *m*-ニトロフェノール鉛

a) *m*-ニトロフェノール

ベンゼンをジニトロベンゼン迄ニトロ化し次にアンモニアの存在で硫化水素により部分還元して *m*-ニトロアニリンとする。これをジアゾ化し酸化分解すると *m*-ニトロフェノールとなる。

ジニトロベンゼンの合成までの過程は省略する。



ードで中和すると *m*-ニトロフェノールの淡黄色結晶を生ずる。収量 8g。

b) 中性 *m*-ニトロフェノール鉛

中性 *o*-ニトロフェノールを合成する方法と殆んど同じである。しかし反応温度は酸化マグネシウムを加えるときに 50°C、醋酸鉛を加えるとき 70°C で行う

m-ニトロフェノール 8g/200cc H₂O
MgO 0.6g
Pb(CH₃COO)₂ 9.35g/50cc H₂O

生成物は淡黄色で、収量は 9g である。

c) 塩基性 *m*-ニトロフェノール鉛

塩基性 *o*-ニトロフェノール鉛を合成する方法と同様である。実験例は次の通り。

反応温度 50°C
m-ニトロフェノール 12g/200cc H₂O
NaOH 7.2g/200cc H₂O
Pb(NO₃)₂ 30.3g/150cc H₂O

pH の調節も 20%硝酸で行う。かくて灰褐色の沈澱物が得られる。収量 30g。

2.6) *p*-ニトロフェノール鉛

a) 中性 *p*-ニトロフェノール鉛

先に 2.4) で出来た *p*-ニトロフェノールを使用する。水 500cc 中に *p*-ニトロフェノール 20g を投じ 50~55°C に加熱し酸化マグネシウム 1.6g を徐々に加えると液は赤褐色を呈する。濾過し濾液に醋酸鉛 25g を水 200cc に溶かした液を滴下する。生じた黄色沈澱を濾過水洗し 40°C で乾燥する。収量 13g。

b) 塩基性 *p*-ニトロフェノール鉛

苛性ソーダ 12g を水 500g に溶し 50~55°C に加熱し此の中に *p*-ニトロフェノール 20g を溶解させると

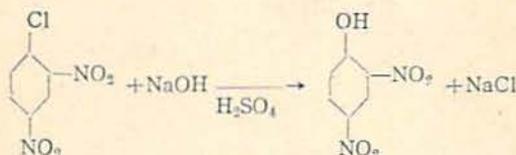
暗赤色を呈する。以下植基性 *m*-ニトロフェノール鉛の場合と同様にして合成する。生成物は黄色である。

収量 37 g。

2.7) 2,4-ジニトロフェノール鉛

a) 2,4-ジニトロフェノール

2,4-ジニトロフェノールはフェノールのニトロ化によつても出来るが純度が悪く、2,4-ジニトロクロルベンゼンにアルカリを作用させて合成する方法の方がよい。



1 l フラスコに水 700cc を入れこれに苛性ソーダ 50 g を溶解し加熱する。2,4-ジニトロクロルベンゼン 100 g を入れ攪拌加熱し沸騰させる。約 2 時間で底部の油状物質がなくなる。液はこの間次第に暗赤色を増し、透明になる。液温が下ると黄色のジニトロフェノールソーダを析出するから注意を要する。反応が終れば 50% 硫酸 180 g を攪拌しながら徐々に加えると黄褐色の沈澱を生ずる。充分水洗した後風乾する。収量 65 g。

この他に炭酸ソーダをジニトロクロルベンゼンに作用させて 2 時間沸騰して製造する方法もあるが苛性ソーダを作用させる方法の方がよい。

b) 中性 2,4-ジニトロフェノール鉛

反応温度は 70°C がよい。

2,4-ジニトロフェノール	15g/350ccH ₂ O
MgO	0.6g
Pb(CH ₃ COO) ₂	13.2g/70ccH ₂ O
収量	13.5 g

生成物は黄褐色である。

c) 植基性 2,4-ジニトロフェノール鉛

反応温度 70°C

2,4-ジニトロフェノール	15g/350ccH ₂ O
NaOH	6.5g/33ccH ₂ O
Pb(NO ₃) ₂	27g/135ccH ₂ O

生成物は黄色沈澱で、収量 31 g。

2.8) 2,4,6-トリニトロフェノール鉛 (ピクラン酸鉛)

a) 中性 2,4,6-トリニトロフェノール鉛

反応温度 70~75°C

ピクリン酸	50g/750ccH ₂ O
MgO	2.5 g
Pb(CH ₃ COO) ₂	36g/180ccH ₂ O

生成物は黄色針状品である。収量 34 g。

b) 植基性 2,4,6-トリニトロフェノール鉛

反応温度	50°C
ピクリン酸	30 g
NaOH	10.5g/1200ccH ₂ O
Pb(CH ₃ COO) ₂	43.5g/217ccH ₂ O

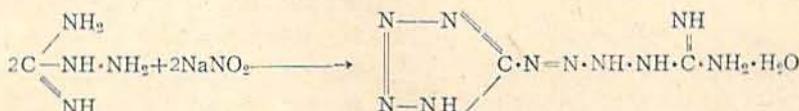
25% 硝酸で pH を 5.0~5.6 附近に調節する。乾燥は 40°C で行う。収量 57 g。

2.9) ジアゾジニトロフェノール (DDNP)

ピクラミン酸ソーダから常法に従つて合成した。即ちピクラミン酸ソーダ 60 g, 水 650cc を攪拌しながら 90°C に加熱溶解させる。液は暗赤色を呈する。ピクラミン酸ソーダは完全には溶解しないので保温濾過する。濾液は 90°C において 12N 塩酸 114cc を滴下してピクラミン酸を析出させる。この液を 0~4°C まで冷却してから亜硝酸ソーダ 36 g と水 300cc の液を滴下してジアゾ化を行う。液は黄褐色に変じ DDNP の結晶が出来る。滴下終了後も尚 30 分間攪拌を続け次いで濾過する。水洗 3 回後アセトン精製を行う。DDNP にアセトン約 7 倍量を加えて加温し、溶解後濾過し、濾液を DDNP に対し 30~40 倍量の冷水中に注いで結晶を析出させる。結晶は濾過洗滌し 40~50°C で乾燥する。収量 38 g。

2.10) テトラセン

重炭酸アミノグアニジン 30 g を水 100 cc 中に加える。之にメチルオレンジ 2 滴を加え 5 N 硫酸で滴定し pH 試験紙で正確に 7.5~7.2 に調節する。硫酸を加えてゆくと炭酸ガスを発生し液は透明となる。この際液温は 50~60°C として攪拌をよく行わなければならない。沈澱を完全になくすためにここで 50% 醋酸約 1 cc を加えてメチルオレンジの終点まで pH をもつてくる。次に液温を 40°C 附近にして亜硝酸ソーダ 28 g と水 100cc の溶液を 1 度に加え、以後温度を 45°C 附近に保つ。10 分位するとテトラセンが析出を始める。3 時間攪拌を続けた後冷却して濾過水洗し最後にアルコール駆水する。反応は次の様に表わされる。



取量 24g

2.11) ジニトロソレゾルシン鉛

a) ジニトロソレゾルシン

ニトロソ化には常法通り亜硝酸ソーダと硫酸を使用する。レゾルシン 20g を水 750cc に懸濁させ、それに亜硝酸ソーダ 26.1g を水 368cc に溶解した液を加える。これを冷却し 5~7°C において 98% 硫酸 18.2g と水 145cc の液を滴下すると明るい赤褐色の沈澱を生ずる。よく洗滌し濾過した後風乾する。

取量 38g。

b) ジニトロソレゾルシン鉛

炭酸ソーダ 21.1g を水 900cc に溶解する。これを加熱して 75~80°C に保ちジニトロソレゾルシン 38g を添加して溶解させる。醋酸 2cc を水 15cc で稀釈して加え、更に 75~80°C に於て硝酸鉛 68g を水 600cc に溶解した液をよく攪拌しながら滴下する。次に 15°C 迄冷却してから傾瀉し濾過してアルコール駆水し風乾する。取量 62g。

本研究を行うあたり御手洗武二氏の助言、坂本健二氏の協力に負う所非常に大であつた。之等の諸氏に深甚なる謝意を表する。

Studies of Electric Detonaters (VII)

The Synthesis of Ignition Charges.

Shiro Kinoshita

Shoji Nakahara

We synthesized normal and basic salts of 2-nitroresolcinol, 2,4-dinitroresolcinol, 2,4,6-trinitroresolcinol, *n*-, *m*-, & *p*-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol, and 2,4,6-trinitrophenol, and the known ignition charges such as diazodinitrophenol, tetrazene, and

lead dinitrosoresolcinol to determine the relations between the molecular structure and the requisite properties as ignition charges.

We described on this report the method of the synthesis of these ignition charges.

管状薬包の爆轟に就て

(昭和 31 年 7 月 28 日 受理)

福田 寛雄・嶋 裕

(日本カーリット株式会社保土谷工場)

I. 緒 言

円筒形薬包の中心線に沿つて孔を通した管状薬包の爆轟に就ては、Woodhead¹⁾、Sultanoff²⁾ 等によつて概測せられて居り、此の結果によれば中心空孔内を爆轟波よりも速く衝撃波及び高速ガス流が流れ、先端に於て Munroe 効果を示す。又爆薬自身の爆速も孔のない普通薬包よりも増大する事が認められた。之等は何れも PETN, TNT, テトワールの如き高性能爆薬を用いた実験であつて、工業用粉状爆薬の如き低爆速

爆薬を管状にして行つた実験に就ては未だ報告をみない。本報告に於ては粉状爆薬として紫カーリットを用いた時の若干の実験結果を記し、又関連諸問題につき検討した。

II. 試料及び測定装置

試料は紫カーリットを紙筒中に仮比重 1.12 に装填して用いた。中心に空孔をあけるには、填薬の際紙筒の中心に予め所要の孔径を外径とするガラス棒を通しておき、上記仮比重に填薬したる後内壁を損ぜぬ様静