

報 文

線香花火に関する研究

(昭和32年6月22日 受理)

清 水 武 夫

(細谷火工株式会社)

I. 緒 言

線香花火は古来より日本独特のものとせられ、また花火と言えは先ず線香花火を連想するほど一般に親しまれている。然しながらその火花の発生機構については僅かに往年中谷吉郎博士によつて研究が公表されているのみであつて¹⁾、その他に文献を見出すことが出来なかつた。而して中谷博士の研究せられたところは主として物理的な現象について考察されたものである。本報告の目的は主として化学的見地に基いて火花の発生機構をなし得る限り明かにし、且製造方面への応用の基礎的な条件を得ようとするにある。

II. 既往の研究概要

中谷博士の研究を要約すると大体次の如くである。

(1) 線香花火の火花はグラインダーにて鉄を摩擦したとき生ずる火花と形が同じく、何れも炭素の存在することが必要な条件である。線香花火に於いても鉄の火花に於いても次々と先が枝分れる所謂松葉火花の現象は炭素に固有な特性である。

(2) 火花の発生は酸素の存在を必要とする。酸素中では甚だ反応は激しく、窒素中では火花の発生は全く起らない。

(3) 火花を構成する物質は融体であることが必要である。

(4) 火花の発生源になる火球は表面をアーク灯にて照射すると白煙に包まれて反応している。

(5) 火球の温度は火花の出る前 860°C 、松葉火花が盛んに出るころ 940°C 、火花の出つたところ 850°C である。

(6) 火球物質中には硝酸カリウムは見出し得ない。

(7) 火球より火花が飛び出す速度が測定された。

III. 火花を発生すべき火薬成分の条件

現在の線香花火用の火薬は硝酸カリウム、炭粉及び硫黄の三昧混和物である。その配合成分は硝酸カリウム36~59%、硫黄22~34%、残量は炭粉であつて、炭粉としては油煙、桐炭、松炭等を用いる²⁾。これを帯状の和紙の先端に細長く燃り込むか、または糊剤を加えて泥状とし蘭草の先端に細長く附着させて乾燥する。これに点火すると、最初に激しい反応を起して焰を放つて燃焼し、次いでその残りの燃えかすが赤熱状態のまま縮んで一つの火球をつくり、やがて盛んに内部反応しつつその温度が上昇して微小な粒子が表面より飛び出し始め、それは火球よりやや離れた位置に於いて光輝を高め、次いで爆発的に多数の枝に次々と分れ、松葉火花の現象を生ずる。以下数種の実験を行い火花を発生すべき火薬成分としての条件を探究する。

火球物質を金属板等の上に落下させて急冷すると黒色の表面光沢ある物質を得る。この物質をニクロム線端に附着させてアルコールランプの酸化焰で加熱すると赤色となり再び反応を始め、次いで松葉火花を生じた。これによつて最初の燃えかすより火球を生ずる反応過程と、火花を生ずる過程とは独立したものであつて、火球物質それ自体が火花を発生する成分を形成していると考えられる。従つて線香花火とは関係なしに、火球物質と同じ成分の和剤をつくつて加熱すれば、線香花火の過程を経ないでも同様な火花を生ずるであろうことが予測される。(K参照)

次に一旦灼熱された火球を還元焰中に入れると直ちに反応が止み球は黒色となつた。また松葉火花を発生している火球に空気を吹きつけると反応は甚だ盛んになり、火花の数を急激に増した。このことは中谷博士の研究に於けるが如く、火花発生のために酸素が必要なことを確認し得る。また酸素中に於いては反応は甚し

く急激であつて中谷博士の研究と全く同様な現象を確認した。

次に従来の線香花火用火薬は前述の如く硝酸カリウム、硫黄、炭粉の三者の和剤であるがこれを他種類の成分でおきかえたならば如何になるかを検討した。

酸化剤：炭粉、硫黄はそのままとして硝酸カリウムの代りに過塩素酸アンモニウム、過塩素酸カリウム、塩素酸カリウム、硝酸バリウムを用いて試みたが、火球は全く生じなかつた。従つて火花も生じなかつた。

助燃剤：硝酸カリウム、炭粉をそのままとし硫黄の代りに他の硫化物として鶏冠石 (As_2S_3)、雄黄 (As_2S_5)、三硫化アンチモン (Sb_2S_3)、硫化鉄 (FeS 但しこれは硫化水素発生用のものを用いた。)をもつて試みたが、鶏冠石及び雄黄の場合は火球を生じ次いで硫黄を用いた場合と同様な経過で火花を発生したが、他の物質では、三硫化アンチモンでは火球を生ぜず、硫化鉄では辛うじて火球を生じたが火花を発生しなかつた。

以上の実験の範囲に於いて松葉火花を発生すべき薬配合は酸化剤としては硝酸カリウムに限られ、助燃剤としては硫黄若しくは鶏冠石、雄黄等の硫化砒素が有効であり、且炭素の存在が不可欠であることが確認された。

IV. 実験に用いた原料の分析値

以下の実験に用いた主要原料の分析結果は次の通りである。

硝酸カリウム

(1) 水分	0.002%
(2) 塩化物 (NaCl)	0.41
(3) 純分	99.59

硫黄

(1) 灼熱残渣	0.03%
(2) 純分	99.97
(3) 熱水酸化ナトリウム溶状	殆んど完全に溶解する。
(4) 二硫化炭素溶状	殆んど完全に溶解する。
(5) 遊離アルカリ	JIS K 8088 に規定する限度内
(6) 遊離酸	JIS K 8088 に規定する限度内

鶏冠石

(1) 水分	0.00%
(2) 遊離硫黄酸 (H_2SO_4)	0.05
(3) 亜砒酸	0.46
(4) 灰分	2.59

(5) 純分 (As_2S_3) 96.84

(6) 遊離硫黄 0.06

炭粉

	水分	灰分	仮比重
(1) 油煙 (松煙)	4.23%	1.85%	0.08*kg/l
(2) 桐炭	4.94	2.48	0.12*
(3) 麻炭	9.39	9.61	0.22*
(4) 松炭	7.27	1.56	0.37*
(5) 普通黒炭	10.97*	0.97*	0.50*
(6) 普通堅炭	10.96*	2.23*	0.37*
(7) カーボンブラック	1.09	0.59	0.28*
(8) 石墨	—	—	—

但し * 印は入村達雄氏の測定結果である。普通堅炭、普通黒炭は市販の家庭用のものを粉砕したものである。油煙は上記水分灰分の他に 2.04% のタール物質を含む。

V. 火薬の配合組成と火花の発生域との関係

炭粉としては油煙、桐炭、松炭の三者を用いて火薬の配合組成と火花の発生域との関係をしらべた。

5・1 硝酸カリウム—硫黄—炭粉系 (硫黄系) の火花の発生域

各種の組成を異にした配合試料を準備し、これを幅約 20mm 長さ約 130mm の細長い雁皮紙の一端に細長く燃り込んで試料とした。この一個の薬量は約 0.1g である。これに着火して試験した結果得られた火薬の配合組成と火花の発生域との関係を示せば図 1 の如くである。

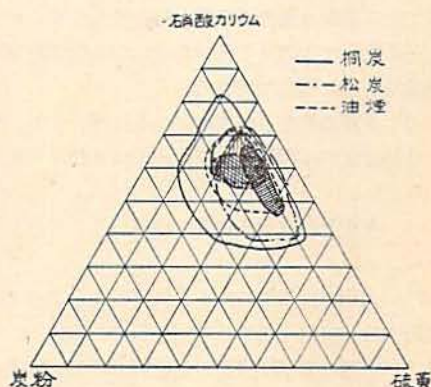


図 1

図は炭粉として桐炭、松炭、油煙の三種についてその発生域を表わしたものである。図中火花の発生域は内外二重の閉曲線で示してある。外曲線は辛うじて

火花を生じ且火花を発生し得る範囲を含め、内曲線は特に火花の多い範囲を示している。一般に炭粉の割合が多く硫黄の割合が少ないときは火花を生じ難く、また逆に炭粉の割合が少く硫黄の割合が多いときは火花の燃焼反応が激しく且火花となる物質が粘性に乏しく落ち易い。後者の場合は火花の燃焼途中で火花物質が吹きとばされて安定した火花をつくり得なかつた。硝酸カリウムの量が多きに過ぎるときもまた同様である。而して炭粉の種類によつて多少異なるが全体を通じて硝酸カリウム 60%, 炭粉 10~20%, 硫黄 20~30% 附近が最も火花を多く発生する区域であることが知られた。

5.2 硝酸カリウム—硝酸石—炭粉系(硫化砒素系)の火花の発生域

これは硫黄の代りに硝酸石を用いたほか試験の方法は前述のものと同様である。火花の発生域について図2に示す如き結果が得られた。

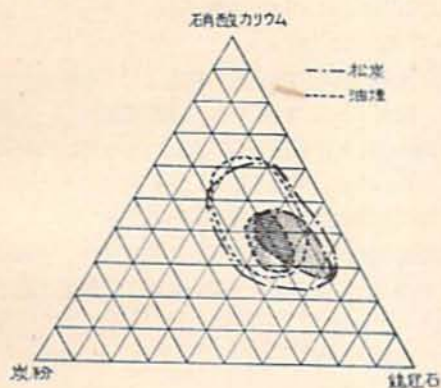


図 2

図は炭粉として松炭及び油煙を用いて得られたものである。この系の火花を最も多く発生する区域は炭粉の種類によつて多少異なるが、硝酸カリウム40%, 炭粉10~25%, 硝酸石 50~35% 附近であつて、図1の場合と異つて発生域が右下即ち硝酸カリウムが少い方に偏していることに注目すべきである。

VI. 炭粉の種類による火花の発生状況の比較と炭粉の性質

炭粉の種類による影響を明らかにする為、炭粉として油煙、桐炭、麻炭、松炭、普通黒炭、普通堅炭、カーボンブラック、石墨の八種類について試験した。その配合組成は一定として硝酸カリウム60%, 硫黄25%, 炭粉15%とした。

(1) 油煙 初反応の火焰の勢が強い。松葉火花は

細かくて大きい。火花の発生率は油煙の品質に依存するようであつて、既往の実験では炭粉中油煙が最も優秀であつたが、本実験に用いた油煙では火花の発生率は非常に小であつた。

(2) 桐炭 相当大きい松葉火花を生ずる。後反応に於ける柳状火花が大きい。

(3) 麻炭 松炭には劣るが松葉火花は出る。

(4) 松炭 初反応の火焰の勢が強い。相当に大きい火花を生じ、松葉火花の発生は極めて良好。火花はやや小さい。

(5) 普通黒炭 初反応が激しく、その焰によつて火花が吹き飛ばされる。辛うじて火花をつくり得た場合も柳状火花だけで松葉火花を殆んど生じなかつた。

(6) 普通堅炭 初反応の火勢が強く火花を吹きとばす。松葉火花は出るが小さい。

(7) カーボンブラック 全然火花を生じない。但し既往の実験に用いたカーボンブラックでは稀に大きい火花を発生したことがあつた。

(8) 石墨 全然火花を生じない。但し既往の実験に用いた石墨では柳状火花で、全属火花に類似したものを発生したことがあつた。

以上火花の発生状態と炭粉の性質との関係は甚だ微妙であるらしく、また結晶性炭素例えば石墨、カーボンブラックの如きものは松葉火花を発生し難いことが知られる。

炭粉の如何なる性質が最も影響するかを見る為、炭粉の吸着性をしらべた。

醋酸吸着性 $1/10$ 規定醋酸溶液 25cc に炭粉約 1g を精秤して加え攪拌して醋酸を吸着させる。約10分間静置した後濾過し、濾液を $1/10$ 規定水酸化ナトリウム溶液をもつてフェノールレッドを指示薬として滴定し、液がやや赤味を帯びたところを終点とする。残存の醋酸量を求め、これより試料単位重量当りの醋酸吸着量を cc 数にて計算した。

色素吸着性 メチレンブルー及びローダミンBにつきその各々の0.01%標準溶液をつくり、これの50ccに炭粉 2gを加えて攪拌し約 10 分間静置した後濾過し、濾液を比色計の硝子管に採る。この濾液は各炭の種類によつて吸着量を異にする為濃淡の差を生じているから、最初の標準溶液をとつてこれを水にて稀釈し、丁度その色調濃度が濾液と同一になる点の標準溶液の稀釈倍数をもつて色素吸着度の比較値とした。

以上の試験に於いて油煙は水を弾いて容易に色素液と混和しないからこれに少量のエチルアルコール(約 6cc)を加えて試験した。エチルアルコールの色素吸着

性に及ぼす影響は麻炭により試験し殆んど影響しないことを予め確めた。

以上の成績を示せば表1の如くである。

表1 炭粉の醋酸及び色素の吸着性試験成績

	醋酸 吸着量	メチレン ブルー 吸着度	ローダ ミンB 吸着度
油煙	0.57cc	6	75
桐炭	1.18	4	2
麻炭	7.04	150	1
松炭	3.08	15	1
普通黒炭	3.49	14	1
普通堅炭	4.02	10	1
カーボンブラック	0.13	14	6
石黒	0.16	60	6

上表の数値が大きいほど吸着量の大きいことを示す。ローダミンBの場合は色素の蛍光があり、また炭粉が濾紙を通過し濾液中に混入することがあったために測定はやや困難であった。表を通覧するに炭粉の種類について、各三つの吸着量は必ずしも比例的関係はない。即ち被吸着物質の種類によつて吸着量が異なる。特に石黒は醋酸吸着量が甚だ少ないが、色素の吸着量は相当に大である。

松葉火花の発生状態と吸着量との関係は大体醋酸吸着量の値によつて比例的な判断が可能なるようであるが、しかし油煙の場合についてはなお検討を要する。また麻炭の場合に醋酸吸着量が多いのは灰分中に含まれる炭酸カリウムの影響も考慮しておくべきである。

一般に炭粉粒子は微細であるほど松葉火花の発生率は大きいようである。低倍率の顕微鏡にて本実験に用いた炭粉粒子の大きさを測定した結果は表2の如くであった。但しこの大きさは炭粉の最大なものについて、細長いものはその短径を測定したものである。

表2 炭粉粒子の粒度

油煙	< 1 μ	普通黒炭	100 μ
桐炭	60 μ	普通堅炭	20 μ
麻炭	10 μ	カーボンブラック	120 μ
松炭	40 μ	石黒	< 1 μ

VII. 硫黄系と硫化砒素系との比較

火薬が最初に燃焼する反応即ち初反応は助燃剤として硫黄を用いる系に於いては甚しく急激であるが、硫化砒素(鶏冠石 As_2S_3 または雄黄 As_2S_5)を用いる系に於いては非常に緩慢である。また前者の場合はあまり煙を生じないが後者の場合は相当量の黄煙乃至は白煙を生ずる。

発生する火球や、松葉火花の大きさは一般に後者の方が前者よりも大きい。写真2乃至写真5は之等の比較を示す。但し撮影に当つては火球の安定を保持する為に直径約2mmの皿型の頭部に直径約1mm長さ約30mmの柄をつけた石英製の火球支持器を用いた(写真1)。線香火花の試料に点火し、初反応にて生じた燃えかすをこの先端につけておくと、これは集つて火球をつくり、やがて火花を発するようになる。

特に興味あるのは鶏冠石を用いるのものにあつては炭粉の量が少くなるにつれて火花が枝分れし、その火花物質は飛びながら、白煙を出すから静止した空気中では白煙の細条で美しい煙の花を生ずることである。

VIII. 火球を構成する物質の成分

火球を構成して火花源となる物質の成分は硫黄系と硫化砒素系とは異つてゐる。以下この二つの系についての分析について述べる。但し硫化砒素としては鶏冠石の場合のみについて研究した。

8.1 硫黄系

松葉火花の最も出易い配合組成として硝酸カリウム60%、硫黄25%、木炭15%を標準配合として選んだ。炭粉としては松炭を用いた。これは比較的松葉火花が出易いのと、灰分が少く、また仮比重が比較的大きい為に、他に比較して取扱が容易なものである。これ等の原料は夫々147 μ 篩を通し、次いで175 μ 篩をもつて配合した。配合した火薬を分析した結果は次の如くであった。

硝酸カリウム	61.72%
木炭(松炭)	12.53
硫黄	25.03
水分	0.72

この火薬約10gを精秤し、次いでこれを幅約30mm、長さ約150mmの薄い膠皮紙(厚さ約0.02mm)に細長く撚り込み、約40本の試料を得た。これを亜鉛引鉄板の上方で沿直に上部を保持し、下部に点火すると燃えかすは下方より逐次に赤色高温の火球をつくり、その自重によつて亜鉛引鉄板の上に落下し急冷されて黒色となる。これを素早く秤量瓶に採つて蓋をする。斯くして試料火薬全量より得た火球物質の量は次の如くである。

	第1回	第2回
試料火薬	11.755g	10.344g
採取した火球物質	3.705g	3.565g
火球物質の原試料に対する割合	31.5%	34.5%

この火球物質は潮解性が強く、硫化砒素臭を放つ。

水に溶解し濾過して炭素を除けば黄褐色の液となり、強いアルカリ性を示す。(これを塩酸にて中和すると硫黄を分離し、硫化水素ガスを発生する。)この濾液を蒸発乾涸し、残渣をニクロム線端に附着させアルコールランプの焰で灼熱すると盛んに泡立つて反応し亜硫酸ガスの臭気を発する。しかし火花は全然発生しない。またこの残渣を少量の水に溶かしこれにエチルアルコールを注ぐと白色結晶性沈澱を生ずる。分析の結果これは硫酸カリウムであることが知られた。

この火球物質を分析した結果は表3の如くである。

表3 硫黄系火球物質の分析値

	第1回	第2回
炭素 (C)	12.17%	12.53%
硫酸カリウム (K_2SO_4)	16.52	19.35
炭酸カリウム (K_2CO_3)	未分析	9.48
その他のカリウム (K)	30.68*	30.27
硫黄 (S)	27.59	27.88
その他 (H_2S 等)	13.04**	0.49

但し *印は炭酸カリウム中のカリウムを含んでいる。また ** 印は炭酸カリウム中の炭酸根を含んでいる。

この分析結果を検討するに炭素、硫黄の量は第1回、第2回に於いて大体一致している。而してカリウムと硫黄とは硫化カリウムとして存在するものであろうから K_2S_n の形と仮定して n を計算してみる。第1回は全分析がなされていないので第2回の結果のみより計算すると $n=2.24$ となる。即ち硫化カリウムは $K_2S_{2.24}$ に相当する。

8・2 硫化砒素系 (鶏冠石使用)

松葉火花の最も出易い配合として硝酸カリウム 40%, 鶏冠石 40%, 松炭 20% を標準配合とした。炭粉としては前同様に松炭を用いた。原料は 147μ にて篩い次いで 175μ 篩にて配合した。この火薬を分析した結果は次の如くであった。

硝酸カリウム	41.71%
木炭 (松炭)	17.95
鶏冠石	38.74
水分	1.60

この火薬約 10g を精秤し前同様に雁皮紙を用いて燃焼用の試料を作製した。これによつて前と全く同様な方法によつて火球物質を採集した。即ち次のようになった。

	第1回	第2回
試料火薬	9.911g	10.408g
採取した火球物質	3.985g	4.168g

火球物質の原試料 に対する割合	40.21%	40.05%
--------------------	--------	--------

この火球物質は潮解性が甚だ強くその程度は硫黄系のものより大である。硫黄系の如く硫化水素臭はない。水に溶解し濾過して炭素を除くと濾液は褐色を呈しやや濁っている。これを静置して一日おくと少しく沈澱を生じ段々と不透明な濃緑色に変ずる。長時間経過すれば沈澱が多くなり、液は淡青色より無色透明に近くなる。この現象は硫化砒素 As_2S_3 のコロイド粒子が凝集してゆく現象であろう。この液を塩酸にて中和すると硫化水素を発生すると同時に黄色の硫化砒素の沈澱を生ずる。

火球物質を分析した結果、表4に示す値を得た。

表4 硫化砒素系 (鶏冠石使用) の火球物質の分析値

	第1回	第2回
炭素 (C)	16.18%	15.39%
炭酸カリウム (K_2CO_3)	6.66	9.00
その他のカリウム (K)	34.88	32.68
全砒素 (As)	19.95	20.42
全硫黄 (S)	22.33	22.51

砒素が検出せられ、硫酸カリウムが検出されないのが先の硫黄系のものと異なる特色である。上表の分析値によると第1回、第2回のそれは大体に於いて一致していることが知られる。カリウム、砒素、硫黄の三者はこの場合硫化カリウム K_2S_x 及び硫化砒素 As_2S_y なる化合物として存在するものであろうか。今 As_2S_2 と K_2S_x が混合溶解しているものとして第2回の諸元より x を求めると、 $K_2S_{1.03}$ となつた。火花を発生するとき、この火球物質より出る煙は硫化砒素が微粒子となつて空気中に放出されるのであろう。即ち火球物質を冷却する際に亜鉛板が黄色又は紫色に着色されるのはこれが為であろう。

IX. 火花を発生すべき原因となる物質の実験的探究

火球を構成する物質についてその成分をみるに、炭素がその主原因をなすことは、先述した如く一旦冷却した火球物質を再び灼熱すると松葉火花を生じ、この物質より炭素を除去したものを灼熱すると単に泡立つて反応するのみで火花を全く生じないことによつて認められる。他の成分、即ち炭酸カリウム、硫酸カリウム等は空気中の酸素に対して、不活性であつて之と反応しないから火花の原因とはなり得ないであろう。他の最も有力な原因をなすものは先ず硫化カリウムであらうと考えられる。若し硫化カリウムと炭粉とが火花

発生の直接の原因であるならば、線香花火の過程によらずして、全く別に単に硫化カリウムと炭粉との混合物を灼熱することにより、反応を起させて松葉火花を発生させることが出来る筈である。このことを確かめる為に次の実験を行った。

カリウム：硫黄：炭素の配合組成を大体表3に於けるそれ等成分の割合とほぼ同一となるように薬品を配合した。

配合(1)	水酸化カリウム	5.6 g
	硫 黄	3.6
	松 炭	1.6

先ず磁製坩堝中に水酸化カリウムを採つて加熱溶解し、次いで予めよく混和しておいた硫黄と炭粉との合剤を入れて攪拌すると水酸化カリウムと硫黄とが反応し溶解してもち状となる。良く攪拌してなるべく全体が均一になるようにする。(斯くしないと保存中に硫黄を遊離し火花を発しないようになる。)この操作が終つて冷却すると火球物質に似た黒色物質が得られる。これは吸湿性であるから共栓付の硝子瓶に密閉して保存する。このものは硫黄系火球物質と同様に少しく硫化水素臭を発生する。

この物質を少量採つてニクロム線の先端に附着させる。ニクロム線の先端は予め火球物質を保持し易いように渦巻状に曲げておく(写真6)。斯くしたものをアルコールランプの酸化焰にて急激に加熱する。(徐々に加熱すると遂に火花を生じない。)物質は最初黒色のまま盛んに泡立って反応しつつ漸次灼熱せられ赤色やや透明となる。このときより盛んに松葉火花を出しはじめる。この火花は線香花火で観察したものよりもはるかに大きく、また飛散の直径は18cmに及んだ。斯くなつたものはアルコールランプの熱源を除去してもなお自らの反応熱で火花の発生を継続する。支持器をなすニクロム線の熱の伝導に拘わらず、斯くの如く反応を継続するのはかなりの反応熱を発生する為であろう。やがて殆んど火球物質は火花を飛散し、少量の残渣を残して反応は次第に終る。(写真7乃至写真9参照)

この残渣を水中に溶解し濾過して未反応の炭粉を除去すると濾液は美しい緑色を呈する。これはアルカリ性であり、塩酸々性とするとき硫黄の白色沈澱を生じ、且硫化水素臭を発生する。

この実験に於いて火球の大きさは直径5mmの程度とすることが出来た。仕方によつては之よりも大きくすることが出来よう。線香花火の場合の火球は玉が下方より出来て上昇する途中これを上部より支える燃焼

残渣の張力が乏しいので、途中切れするのでこのような大きい火球を作ることは出来ない。

配合(2)	炭酸カリウム	3.5 g
	硫 黄	1.8
	松 炭	0.8

最初に炭酸カリウムを加熱し次いで硫黄を入れて混合攪拌すると反応して溶解する。この中に炭粉を加えて均一にまざるよう攪拌し火球物質をつくる。水酸化カリウムを用いる場合よりもやや溶解し難いので操作が手間どる。出来上つた物質は黒色の粒状を呈する。為にこの火球物質はニクロム線支持器にやや取付難いので雁皮紙等にて所要量を包んで載せるようにすると容易になる。

これによつて配合(1)の場合と同様にして火球物質を急激に加熱すると全くそれと同様に飛散距離の大きい極めて美しい松葉火花の発生を見た。火花を出した後の残渣も(1)の場合と同様な性質をもつ。(写真10参照)

次にナトリウムの硫化物については火花の発生はどうなるかを試験した。

配合(3)	水酸化ナトリウム	2.0 g
	硫 黄	1.8
	松 炭	0.8

熔融混合して火球物質をつくる。混合手順は(1)の場合と同一とした。これをニクロム線端に附着させアルコールランプの酸化焰にて灼熱すると盛んに反応を始めるが火球の表面は黄色の焰にて包まれ、時に大きい火の玉が飛び出すことはあるが松葉火花は全く出なかつた。

配合(3)はナトリウム：硫黄：炭素の配合組成をカリウム系のものと同一としたが、次には水酸化ナトリウムの量を増加して試験した。

配合(4)	水酸化ナトリウム	4.8 g
	硫 黄	3.6
	松 炭	1.6

配合(1)の場合と同様に先ず水酸化ナトリウムを磁製坩堝にとつて加熱溶解しておき、これに予めよく混和しておいた硫黄と松炭との合剤を入れて攪拌し放冷すると黒色の物質が得られる。これをニクロム線端に少量附着させ加熱すると盛んに泡立って反応し、赤熱状態となり、火球表面は黄色の焰にて包まれる。やがて火球の表面より角状に焰を放出し始め(写真11参照)、次いで火花を出しはじめる。その火花は枝分れはするが松葉火花とは異つてあたかも糸を空中にばらまいた様に見える。(写真12参照)

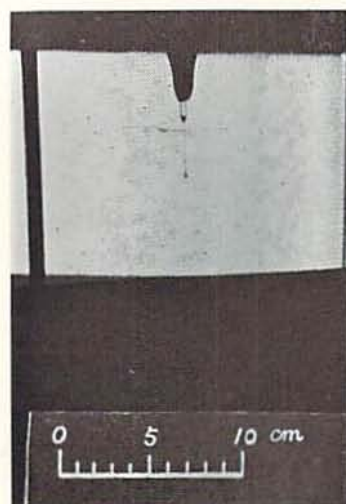


写真1 石英製火球支持器，下向の先端に火球物質を附着させる。



写真2 硝石-硫黄-松炭系，石英支持器使用，反応中期で盛んに松葉火花を出しているところ。
F 4.0，露出 $\frac{1}{2}$ 秒。



写真3 同左，反応後期で柳状火花を出しているところ。
F 4.0，露出 $\frac{1}{2}$ 秒。

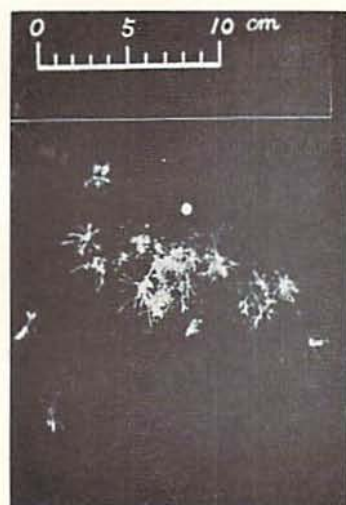


写真4 硝石-鶏冠石-松炭系，石英支持器使用，反応中期で盛んに松葉火花を出しているところ。
F 4.0，露出 $\frac{1}{2}$ 秒。



写真5 硝石-雄黄-松炭系，石英支持器使用，反応中期で盛んに松葉火花を出しているところ。
F 4.0，露出 $\frac{1}{2}$ 秒。

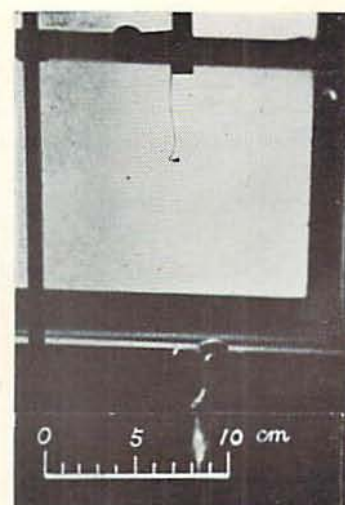


写真6 ニクロム線製火球支持器，下向の先端の渦状に折りまげたところに火球物質を附着させる。
ニクロム線径 0.54 mm。

配合(5)	無水炭酸ナトリウム	2.7 g
	硫黄	1.8
	松炭	0.8

火球物質を灼熱したとき焰がその表面より直角に出ること，糸状火花を生ずることは配合(4)の場合と同様であつた。

配合(6)	水酸化カルシウム	1.9 g
	硫黄	1.8

松炭	0.8
----	-----

このものは全く火花を生じない。

以上によつて炭粉と硫黄とカリウムの水酸化物又は炭酸塩をよく混和して火球物質を自製してこれを急激に灼熱すると線香花火と全く同様な松葉火花を発生し得ることが判明した。特にこの方法によるときは線香花火の場合よりも火花ははるかに大きく見事であつた。これは線香花火の火球より火花を発する原因が炭



写真7 水酸化カリウム—硫黄—松炭の混和物，ニクロム線支持器使用，アルコールランプの焰の先端で灼熱してまさに火花を出そうとしているところ。
F 4.0，露出 $\frac{1}{2}$ 秒。



写真8 同左，中期で松葉火花が盛んに出ているところ。
F 4.0，露出 $\frac{1}{2}$ 秒。

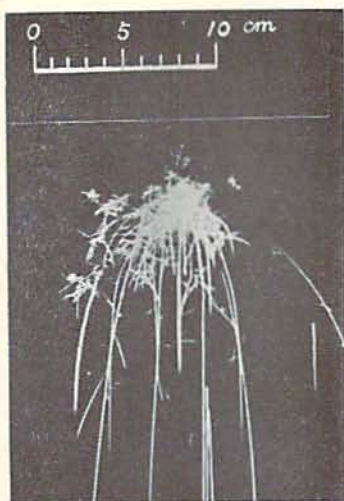


写真9 同左反応のやや後期，柳状の火花が多くなっているところ。
F 4.0，露出 $\frac{1}{2}$ 秒。



写真10 炭酸カリウム—硫黄—松炭の混和物，ニクロム線支持器使用，反応中期，松葉火花が盛んに出ているところ。
F 4.0，露出 $\frac{1}{2}$ 秒。



写真11 水酸化ナトリウム—硫黄—松炭の混和物，ニクロム線支持器使用，アルコールランプの焰の先端で灼熱したところ，小さい焰が火球表面より角状に出ている。
F 4.0，露出 $\frac{1}{2}$ 秒。



写真12 同左，反応が進んで盛んに糸状の火花を生じているところ。
F 4.0，露出 $\frac{1}{2}$ 秒。

粉と硫化カリウム K_2S_8 にあることの確証であると考えてよいであろう。

カリウム以外の硫化物としてナトリウムの場合は松葉火花は殆んど発生しない。またカルシウムの場合には全く火球をつくらないから，本実験の範囲では松葉

火花を発する火球物質はカリウムの硫化物に限られることが知られる。

次に硫化砒素と炭粉とによる火花の状況は如何になるかを実験した。表4に示す $K:As:S$ の配合に大体等しくなるように，水酸化カリウム，鵝冠石 As_2S_3

硫黄を次の如く配合して実験を試みた。

配合(7)	水酸化カリウム	2.2g
	硫黄	0.6
	鶏冠石	4.2
	松炭	0.6

この場合に於いては混合物質を灼熱しても反応はあまり激しくなく、また火花も全然生じなかつた。

砒素化合物は必ずしも松炭火花を発生する為に必要な物質ではないものの如く見られるが、先述のように、鶏冠石又は雄黄に代るに三硫化アンチモンを用いた配合剤の場合は全然火球をつくらず、火花も発生しないから砒素は何等かの役割をもっているのかも知れない。

以上を通じて火花の発生の主原因は炭粉と硫化アルカリによることが明らかとなつた。然らば硫化アルカリに就いてはその如何なる性質が火花発生の原因となるのであろうか。これはまた火花発生機構の要点であろうが、本研究では十分なる結論を下し得なかつた。ただ後の研究の為に J. S. Thomas 及び A. Rule³⁾ による凝固点の測定によつて得た変態図を掲げると図3、図4の如くである。

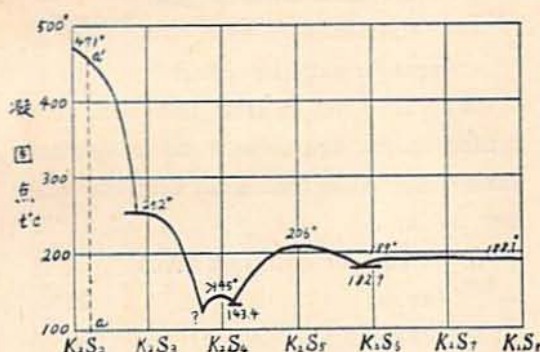


図 3

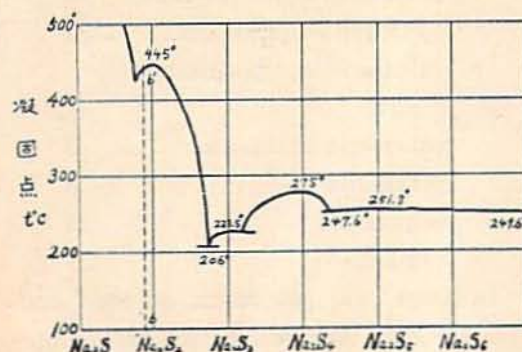


図 4

図3はカリウムと硫黄に関するものであつて、表3に示す硫黄系火球物質に含まれる硫化カリウムを $K_2S_{2.24}$ として図上に表わせれば点線 aa' の如くなる。また図4はナトリウムと硫黄に関するものであつて K の配合(4)に含まれる硫化ナトリウムを $Na_2S_{1.37}$ として図上に表わせれば点線 bb' の如くなる。即ち前者の場合は硫化カリウム K_2S_2 及び K_2S_3 の混合物であり後者の場合は硫化ナトリウム Na_2S 及び Na_2S_2 の混合物であるものとして解釈される。

X. 結 論

(1) 線香花火の配合薬としては硝酸カリウム—硫黄—炭粉系(硫黄系)と硝酸カリウム—硫化砒素(鶏冠石 As_2S_3 , 雄黄 As_2S_5)—炭粉系(硫化砒素系)の二者が可能であることを明らかにした。他の酸化剤、助燃剤を用いた線香花火用の配合薬は見出し得なかつた。

(2) 炭粉としては結晶性の石墨、カーボンブラック等は火花を生じ難いことが知られた。また他の無形炭素は一般に何れも多少なりとも火花を生ずることが知られた。

(3) 二三の主要な炭粉について松炭火花を発生し得る火薬の配合組成の範囲についてしらべた。これは硫黄系と硫化砒素系とはその区域が相当異つていたが、炭粉の種類に関してはそれに拘わらず大体一定の区域を示した。

(4) 硫黄系及び硫化砒素系の最も火花の大きい配合域について、松炭を用いた場合の火球物質を分析してその成分を明らかにした。而してその結果火花発生の原因となるものは炭粉と硫化カリウム K_2S_n であろうことを推定した。

(5) この推定に基いて炭粉と硫化カリウムとの混合物を、松炭、硫黄及び水酸化カリウム又は炭酸カリウムを混合熔融する方法によつて準備し、これの少量をとつて灼熱することによつて松炭火花を生ぜしめることに成功した。また硫化カリウムの代りに硫化ナトリウムを用いるときは松炭火花は生ぜず、糸状火花を生ずることが知られた。その他の物質については火花を出現させることが出来なかつた。従つて松炭火花はカリウムの硫化物としての特徴であることが知られた。

(6) 火花に対する砒素の効果についてはこの研究では十分明らかになし得なかつた。これは後の研究にゆずる。

(7) 硫化カリウム及び炭素の如何なる性質が火花

を発生させるのであるか、この直接の原因についても遂に知ることが出来なかつた。これについても将来の研究にゆずる。

この研究を終るに際し平素指導を賜つた東京大学火薬学教室山本祐徳教授に対して深甚の謝意を表する。また種々教示を仰いだ同教室難波桂芳助教授ならびに実験装置に関してお世話戴き、また種々教示を賜つた同学物理学教室平田森三教授に対し深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) 中谷宇吉郎, 関口謙, 理研彙報, 6, p. 1083 (昭和2年)
- 2) 筆者, 花火, p. 145 (昭和32年)
- 3) L. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry Vol. II, p. 629 (1922).

Studies on Fireworks of Japanese "Senko-Hanabi"

by Takeo Shimizu

"Senko-hanabi" is a kind of fireworks, sparkler, which throws off a shower of beautiful sparks like pine needles from a small fire ball. The composition in the article is essentially a black powder, i. e. a mixture of potassium nitrate, carbon and sulphur, wrapped in a twisted paper. In 1912 U. Nakaya showed that the sparks were caused by carbon contained in the fire ball as in the case of steel sparks. His study, however, was mainly conducted on the physical point of view; here we have studied some chemical aspects of "Senko-hanabi" with the results summarized as follows:

(1) As the composition of "Senko-hanabi", a mixture of potassium nitrate, carbon and sulphur is usually used, but we find that arsenic sulphides As_2S_3 and As_2S_5 can be used in place of sulphur.

(2) Any Kind of amorphous carbon can cause to throw sparks, but crystalline carbons, such as graphite and carbonblack cannot.

(3) There is some difference in spark-producing character between sulphur and arsenic sulphide.

(4) The most effective compositions

are as follows:

A. potassium nitrate	60%
amorphous carbon (pine charcoal)	15
sulphur	25
B. potassium nitrate	40%
amorphous carbon (pine charcoal)	20
arsenic sulphide (As_2S_3)	40

(5) The red heated fire ball from which sparks are thrown off is suddenly cooled and collected. Analyzing the matter we have

a. in case of composition A	
carbon	13%
potassium sulphate	19
potassium carbonate	9
potassium sulphide (K_2S_n)	58
hydrogen sulphide etc.	1
b. in case of composition B	
carbon	15%
potassium carbonate	9
potassium	33
sulphur	23
arsenic	20

In latter case potassium, sulphur and arsenic shall form some chemical combinations.

(6) Above studies show that the origination of sparks should be due to carbon and potassium sulphide. In order to confirm it we have examined a mixture of sulphur, potassium and pine-charcoal, melted and mixed in a porcelain pot. Taking its small amount on an end of a nicrome wire, and heating it suddenly to red, we observe that it soon begins to throw off a shower of very beautiful

sparks like pineneedles, bigger and stronger than that of "Senko-hanabi". Sodium hydroxide is also examined in place of potassium hydroxide in the mixture, and in this case the mixture throws off a different shower of sparks as if it casted a shower of string of fire, while calcium hydroxide and some other ingredients are examined but we cannot find any spark. (Hosoya Fireworks Co.)

爆薬猛度の実験的研究

第 XIV 報 固体内衝撃波が自由面で反射した現象の瞬間写真による観察

(昭和32年8月10日 受理)

桜井 武 尚

(日本油脂株式会社武豊工場)

先に、固体内衝撃波が自由面で起した物質移動速度や、自由面にはりつけられた円板の飛しょう速度を電氣的にしらべて、衝撃波の物質速度をしらべたが¹⁾、ここでこの現象をシュリーレン瞬間写真で観察し、今までの方法論的な知見をたしかめておく。

1. 実験方法

鉛柱 ($\phi=40$, $a=30$ mm Pb 99.18%) の一端にボール紙筒 ($\phi=20$ mm) をはりつけ、そのなかに RDX を装填 (41.05 g/cc, 20 g) 6 号電気雷管をそえて粘土タンピングをほどこす。この鉛柱は図 1 のように装薬側に銅をつけておき、木製のガス防禦板にはめこみ、鉄製の防禦容器の前方にとりつける。爆薬内には光源スパーク発生開始用のイオン探針を挿入しておき、爆轟波が達すれば図 1 上に示す遅延回路によって、所要の時間後に第一のスパークをとばす。次で図 1 下の回路によって適当に調節した時間々隔で発生したスパーク I ~ VI が順次にとび、前方の凹面鏡をへてカメラに現象をむすばせる。このときのスパークの時間々隔は図 1 回路図上の A をブラウン管オシロスコープに送り、写真 1 のように求める。

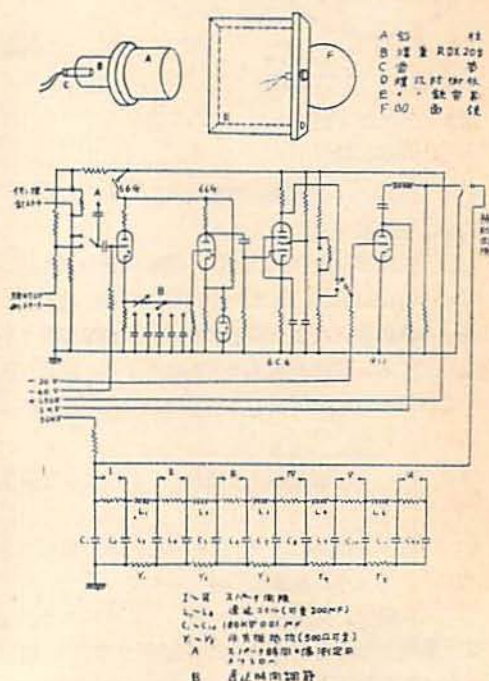


図 1 実験方法説明図