

and apparently gives exothermic decomposition beyond 400°C.

In the determination of electric conductance (σ) of compressed potassium chlorate, migration of negatively charged carrier was recognized above 160°C.

When plotted in a graph, the correlation of $\log \sigma$ and $1/T$ formed an angle whose bend occurred at 280°C. From this, it is inferred that potassium chlorate is a so-called structural sensitive crystal.

The reaction products of primary explosives such as DDNP tetracene or lead styphnate immediately react with potassium chlorate.

Reaction occurring between reaction products and potassium chlorate excited the reactant system thermally, apparently increasing the rate at which potassium chlorate functioned to oxidize primary explosives.

Heat energy accumulated within the reactant system, and was allowed to grow to a definite magnitude at which point the reaction reached to the state dissemination.

The ignition point of mercury fulminate-potassium chlorate was higher than that of mercury fulminate alone. The initiation powers of the DDNP-potassium chlorate or the mercury fulminate-potassium chlorate were much powerful than DDNP or mercury fulminate.

The onsets of the detonations in the primary explosives are easy when loaded loosely, but the stable detonation velocities increase in proportion to the loading density

*(Research Laboratory for the Department of Explosives, Asahi Chemical Industry Co. Ltd. And the Department of Chemistry, Kyushu Institute of Technology.)

起爆薬類の反応性 (第4報)

ロダン鉛—塩素酸カリの発火反応

山本 一元*

1. 緒 論

電気雷管の点火薬には、熱感度の鋭敏な火薬類が用いられており¹⁾、安定した火焰を生成させたり、感度を調整するために種々な酸化剤を配合したものが多²⁾い。

ロダン鉛—塩素酸カリ混合物は古くから点火薬として用いられているが、熱感度が鋭敏で強大な発火性を有する性能上の特徴がある反面、衝撃、摩擦に対する感度も高く、その挙動も明らかにされていない。

本報文では、ロダン鉛—塩素酸カリの発火反応の機構を種々検討した。

ロダン鉛は単独では比較的安定な化合物で Pauling³⁾によると、チオシアネート・イオンは $[\ddot{S} = C =$

$\ddot{N}]^-$ のような鎖状結合をとるとされているが、これはアザイドの N_3 が、 $:\ddot{N} = N^+ = \ddot{N}^-$ 、 $:\ddot{N}^- - N^+ \equiv N:$ 、 $:N \equiv N^+ - \ddot{N}^-:$ の三量体の間で共鳴している構造に類似しており、アルカリアルカリ土金属のアザイドが安定な化合物であるのに対し、鉛、水銀等の重金属のアザイドは不安定な化合物であることも、チオシアネートの金属塩と類似している。

これは金属の性質により、共鳴体に対する影響が異なり、Fajan⁴⁾ の変形理論からも示唆されるように、金属と共鳴体の結合様式が変化し、夫々異った化学的性質を示すものである。

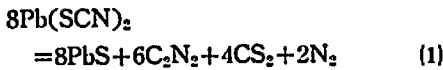
ロダン鉛は単独では、重金属のアザイドよりも安定で日光の影響によつて多少の変化を示すが、常温では急激な分解はおこさない。

高木氏は、ロダン鉛の分解式を次のように与えてい

昭和39年2月13日受理

* 旭化成 (九州大化学教室) 北九州市八幡区中原

る。



この式を熱力学的に検討してみると、Nernst の近似的式⁷⁾ から、平衡定数 K_p は次式であらわされる。

$$\log K_p = -\Delta H/4.57T + \sum \nu \cdot 1.75 \log T + \sum \nu \cdot I \quad (2)$$

但し $\sum \nu$; 反応物質中の全気体のモル数
 I ; 常用化学定数

常温に於いては、 $K_{p298^\circ} = 4.0 \times 10^{-8}$ であるが、300°C に於いては、 $K_{p373^\circ} = 1.6 \times 10^{10}$ となる。

$\ln K_p = \Delta G/RT$ より、常温から 300°C の間に $\Delta G \leq 0$ となる温度が存在する。

$$\ln K_p = -\Delta H/RT + \text{const.} \quad (3)$$

とにおいて、 $\Delta G \leq 0$ となる温度を計算すると、約 70°C となり、この温度以上になると (1) 式の反応は右にかたより、この反応はおこり得ると推定される。

塩素酸カリは、前報でのべたように、低温では結晶不整に起因する担体の電導があこり、見掛上の分解温度以下で反応する可能性がある。

本報文は、ロダゲ鉛—塩素酸カリの発火反応の生起を主として、熱分解によつて研究した。ロダゲ鉛を単独で熱分解する場合には、ジシアン、二硫化炭素、窒素を発生して分解するが、200°C 以上の温度では硫黄が気相に認められる。

固体生成物は主として硫化鉛であるが、空气中で熱分解する場合には硫酸鉛が認められる。塩素酸カリとの反応は、分解によつて生成した硫黄が重要な役割を果たす。

固体残渣中に硫黄が生成するような熱処理条件でロダゲ鉛を分解させて、塩素酸カリと反応させる場合にも、又、硫黄を外添する場合にも発火点は低下する。

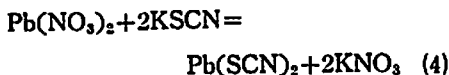
塩素酸カリ以外の酸化剤を加えて、発火点を測定したが、見掛上の分解温度には比例せず、初期反応に於いては、化学的な相互の反応性が重要であることを明らかにした。

2. 実 験

2.1 試料及び分析方法

2.1.1 ロダゲ鉛

(a) 合成方法; 硝酸鉛とロダゲ化カリを水溶液中で次式の如く復分解し合成した。



即ち、JIS 試薬 1 級硝酸鉛 3.98kg を 12l の水に溶解、ろ過したのち、20% 硝酸 60ml を加えて溶液を酸性にし、これをロダゲ化カリ 2.34kg を 1.2l の水に加えて同時に溶解、ろ過した溶液中に攪拌しながら注加して後分解させる。

結晶の析出を完全に行なうために、2~3hr 氷冷したのち、プフナーろ斗で吸引ろ過し冷水で充分洗滌したのち乾燥した。

(b) 分析方法; Vorhald⁸⁾ の方法によりロダゲ鉛を定量して純度を決定した。即ち、ロダゲ鉛 0.5g を秤量し、1 規定のカセイソーダ 25ml を加えて溶解したのち、1 規定の硝酸を加えて酸性とする。

更に、0.1 規定の硝酸銀溶液をやや過剰に加え、ロダゲ鉛を沈澱せしめ、ろ過したのち、鉄明ばんの飽和溶液を指示薬として加え、0.1 規定のロダゲ化カリ溶液で滴定する。終点は次式の如くロダゲ鉄の錯イオンの生成によつて判定する。



このようにして定量したロダゲ鉛の純度は、99.8% であつた。

2.1.2 ロダゲ鉛の熱分解残渣の分析方法

(a) 全硫黄; 熱分解残渣を 16 規定の硝酸 1 部と、12 規定の塩酸 3 部に溶解酸化し硫酸鉛とし、これを稀釈して沈澱を析出させたのちろ過し、重量法によつて、硫酸鉛の重量を求め、更に残渣に 0.3 規定の塩化バリウムを加えて硫酸バリウムとし、これをろ過して同様に重量法によつて両沈澱の含量から全硫黄を求めた。

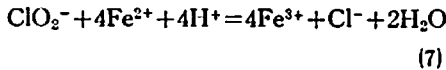
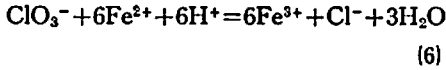
(b) 遊離硫黄; 二硫化炭素を加えて 30°C の温度に 30min. 放置し、上澄液を除去する。この操作を 2 回繰返してエタノールを加えてよく振とうし遠心分離器にて沈澱を液とを分離する操作を 2 回行ない 50°C の温度で乾燥し、減量を遊離硫黄とした。

2.1.3 塩素酸カリ

(a) 試料; 前報と同様 JIS 試薬 1 級品を水によつて 1 回再結晶したのち乾燥し、粉碎、篩分して、100 メッシュ通過のものを使用した。

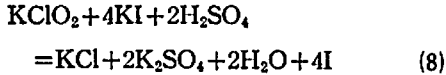
(b) 分析方法; 常法に従つて⁹⁾ 塩素酸イオンを定量し純度を決定した。使用した塩素酸カリは 99.96% であつた。

熱分解の過程には、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、塩化カリが存在することが考えられるが、亜塩素酸カリと塩素酸カリは次のようにして分離定量した。即ち、残渣を水に溶解して Fe^{2+} を加える



となり含量が定量できる。

これを一旦カセイソーダでアルカリ性にして硫酸々にすると、亜塩素酸カリは、



に従つて I_2 を遊離するが、塩素酸カリは遊離しないので、この両者は分離定量できる。

2.1.4 他の酸化剤

その他、過酸化鉛、過マンガン酸カリ、鉛丹、硝石過塩素酸カリ、重クロム酸カリは、いずれも JIS 試薬 1 級品を使用した。

2.1.5 混合方法

ロダン鉛と酸化剤の混合は少量ずつ、紙上でスパチラにより充分混合して試料した。

2.2 実験方法及び装置

2.2.1 熱分解反応

示差熱分析、熱天秤（装置はいずれも前報と同様）を用いて、ロダン鉛単独、又はロダン鉛—酸化剤混合物の熱的な変化及び加熱減量を測定した。

ロダン鉛を一定温度で一定時間熱分解して、残渣の全硫黄、遊離硫黄を定量した。

2.2.2 X線分析

島津製作所製 X線分析装置によって、ロダン鉛を大気中で熱分解したときの生成物（固体残渣）の分析を行なった。

2.2.3 ガス分析

島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-1A 型によって、ロダン鉛単独及びロダン鉛—塩素酸カリ混合物の熱分解ガスの分析を行なった。

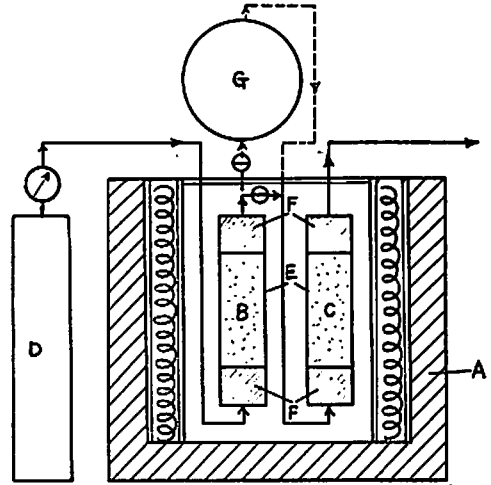
2.2.4 加熱顕微鏡による観察

第 1, 2 報で用いたと同様な装置によって、ガラス板上に塩素酸カリのフィルム状の結晶をつくり、この上にロダン鉛の結晶を載置して、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で加熱してゆき、結晶の変化を観察した。

2.2.5 ロダン鉛の分解ガスと塩素酸カリの反応

Fig. 1 に示す方法でロダン鉛の分解ガスを塩素酸カリに一定時間通じたのち、ロダン鉛、塩素酸カリを定量して夫々変化率を求めた。

又、ロダン鉛の分解ガスを一旦コンデンサーで冷却したのち、再度加熱して塩素酸カリに通じ、前記した方法によって塩素酸カリの変化率を求めた。



A; Furnance B; Lead thiocyanate
C; Potassium chlorate D; Nitrgen bombe
E; Reaction tube (glass), F; Glass fiber
G; Cooling condenser

Fig. 1 Apparatus layout of the reactions of potassium chlorate and decomposition gases of lead thiocyanate.

2.2.6 熱分解したロダン鉛と塩素酸カリの反応

種々な温度で熱分解したロダン鉛と塩素酸カリを重量比で 1:1 に混合して、この 0.20g をとり、石英カップに入れ、 350°C に保温された電気炉中に入れ、試料中に直接熱伝対を挿入して、試料が発火したときの温度を読み発火点とした。同一試料を示差熱分析にかけて熱的な変化を追跡した。

2.2.7 発火点に及ぼす配合比の影影

ロダン鉛—塩素酸カリの配合比をかえて、発火点を測定した。又、熱分解によって発生したガスを前記したガスクロマトグラフにかけて分析した。

2.2.8 他の酸化剤との反応

塩素酸カリ以外の酸化剤を、ロダン鉛と重量比で、1:1 に混合して、2.2.6 の方法によって発火点を測定した。

3. 実験結果並びに考察

3.1 ロダン鉛の熱分解

3.1.1 示差熱分析、加熱減量の測定

ロダン鉛の熱分解過程の熱的な変化及び、加熱減量を測定した結果を Fig. 2 に示す。DTA. 曲線、A から明らかなように、 160°C を越えると極めて緩慢な発熱をはじめ、 240°C より分解が加速される。

一方、加熱減量は B のように、 140°C 近傍から減量を開始し、 230°C で加速される。空気中と減圧 (6mm Hg) 中では減量曲線が異なり、空気中では 2 段の分解

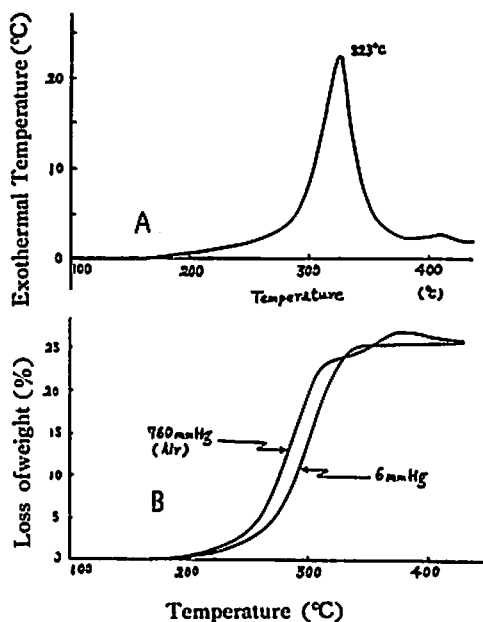


Fig. 2 DTA trace (A) and thermal decomposition curves (B) of lead thiocyanate

Sample weight, 0.5g
Heating rate 5°C/min.

が認められる。

然し、減圧中 (6mmHg) では、このような傾向は認められず、熱分解の生起がやや高温につれ、S字型の減量曲線を示す。

これは後述するように、ロダン鉛は熱分解中に空気中の酸素を吸着し硫酸鉛を生成するためであつて、高温になると硫酸鉛は更に分解してゆくためである。

以上の結果から、ロダン鉛を熱分解するときには吸熱反応はなく、大略 160°C 以上の温度で発熱分解を行なうことが明らかになった。

3.1.2 ガス分析

ガスクロマトグラフによって、熱分解で生成したガスを分析した結果を Fig. 3 に示す。160°C 以上では、ジシアン、二硫化炭素を発生して分解し、温度が上昇するにつれてこの量は増加する。

勿論、窒素も含有される筈であるが、試料採取のさいに空気が混入するので、空気と重なり合つて検出されるものである。

この外、未知ガスとして x_1 , x_2 が存在するが、これは何であるかは明らかでない。分解温度が 240°C 以上になると、硫黄が冷器壁に附着して来ることから、ガス中には気体の硫黄も存在する。

このようにロダン鉛を熱分解する場合には、ジシアン、二硫化炭素、硫黄、窒素等のガスを生成するが、

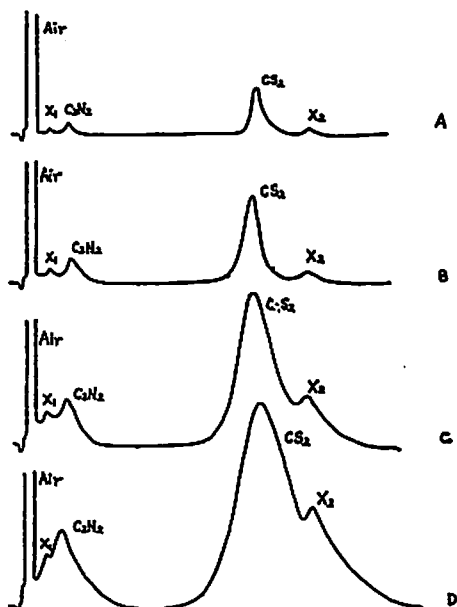


Fig. 3 Analyses of gases obtained from thermal decomposition of lead thiocyanate by the gas chromatogram.

A; 160°C, B; 240°C, C; 280°C, D; 300°C
Heating rate; 10°C/min.

これらは温度上昇と共にその量を増してゆくことが明らかになった。

前記実験は真空中で熱分解した場合であるが、空気中の場合、又は他に酸化剤がある場合には、二硫化炭素硫黄等は酸化されて異つた結果が得られることが考えられる。

3.1.3 X線分析

ロダン鉛を空気中で熱分解してX線分析を行なつた結果を Fig. 4 に示す。加熱速度は 10°C/min で測定した値であるが、165°C 以上になるとBに示すように、硫酸鉛の生成が認められ、ロダン鉛はX線的には次第に崩壊して来る。

硫酸鉛の生成は、温度上昇と共にその量を増して、230°C を越えると硫化鉛が認められる。

ロダン鉛の結晶中にこのような生成物ができると、ロダン鉛は不整の度合いを増して結晶の歪の程度が大きくなることは、温度上昇につれてロダン鉛の回折線の巾が大きくなり、所謂拡散図形を描くことから明らかである¹⁰⁾。

加熱減量曲線では、空気中でロダン鉛を熱分解する場合には、分解が低温に移行し硫酸鉛の生成によつて重量の増加を示さないことなどから、硫酸鉛の生成はロダン鉛の分解に対して触媒的な作用を行なうことが

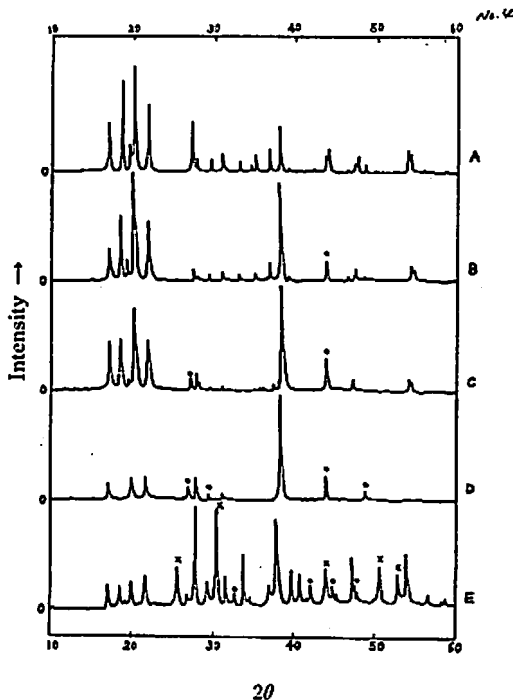


Fig. 4 X-Ray diffractions of lead thiocyanates obtained from thermal decompositions (Heating rate; 10°C/min.)

A; none, B; 165°C, C; 185°C
D; 200°C, E; 230°C, O; PbSO₄,
X; PbS

示唆される。

240°C 以上になって硫化鉛が多量に生成する温度では、加熱減量の速度も増加し、且つX線の回折線図は拡散の程度が増し、益々分解し易くなって来る。

3.1.4 全硫黄分、遊離硫黄の定量

ロダン鉛を空气中で 200~600°C の温度で夫々 5, 10, 30min 熱分解して重量の減少率を測定し、残渣の全硫黄分、遊離硫黄を定量した。この結果を Fig. 5, 6 に示す。

ロダン鉛は最終的に硫化鉛に変化するものとするれば減少率は 26% で大略 100% 分解したことになる。

Fig. 5 から明らかなように、加熱時間の最も長い 30min では 400°C 以上で、殆ど完全に分解していると思われる。全硫黄分は温度上昇につれて急激に減少してゆき、30min 加熱する場合には 350°C でほぼ恒量になる。

完全分解残渣が硫化鉛とすると、残渣中の硫黄の量は、ほぼ 11% となるが、実験結果からも明らかなように、加熱時間が 30min では 400°C 弱からほぼ恒量の 11% となる。

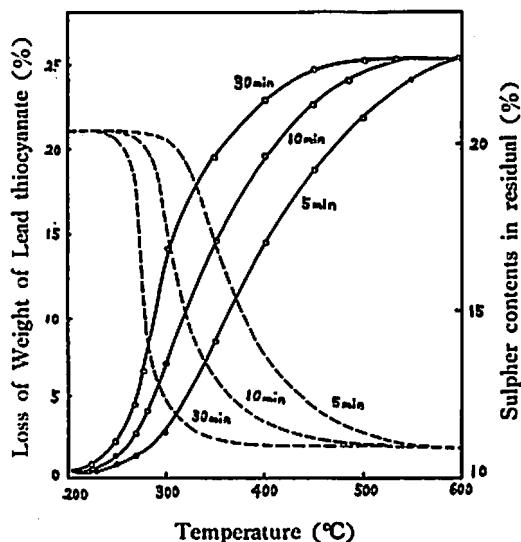


Fig. 5 Thermal decomposition curves and sulphur contents (dot) in residuals of lead thiocyanates obtained from thermal decompositions.

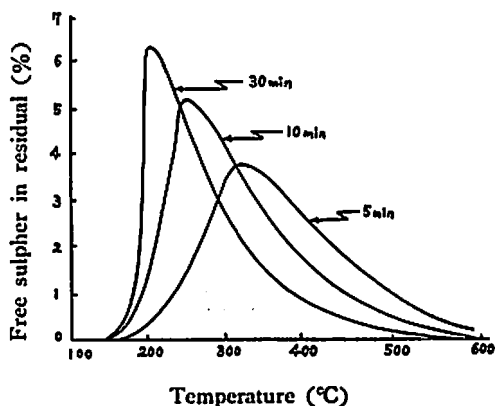


Fig. 6 Free sulphur in residuals obtained from thermal decompositions of lead thiocyanates.

このことから、ロダン鉛を大気中で熱分解する場合には、硫酸鉛は生成するとしても最終的には硫化鉛となることわかる。

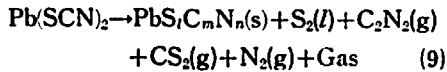
一方、残渣中に含まれる遊離硫黄は Fig. 6 から明らかなように、漸次その量を増すが、温度が高くなるにつれて次第に気化して系外に失われてゆくことが判る。

3.1.5 分解反応式の考察

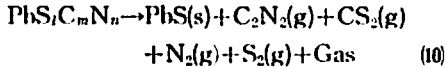
ロダン鉛を熱分解すると、150°C 以上かの緩慢な発

熱分解を行ない、空气中で熱分解する場合には両相には硫化鉛と硫酸鉛を生成する。

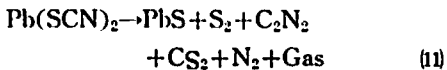
真空中で熱分解する場合には、160°C 以上で次のように分解する。



固体生成物は更に分解して



となり、全反応としては、



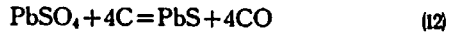
となり、最終的には硫化鉛を生成することは、全硫黄に就いては固体残渣中に残る率は 50% であることからもうかがわれる。

酸素が存在する場合には、硫酸鉛を生成するが硫酸鉛は単独では、1,000°C 以上でないとは分解しないが、熱分解曲線からも明らかなように、ロダゲン鉛の混合系に於いては 300°C 以上で自発的に分解する。

ロダゲン鉛の分解の際に、このように格子中に核が発生すると、その境界には結晶格子の不連続面が生じ、歪エネルギーが貯えられ、ロダゲン鉛自体が非常に分解

し易く活性に富んで来ることが推論される。

ロダゲン鉛の分解過程に炭素が生成すれば、次式によって硫化鉛と一酸化炭素に分解する。



この外、酸素の存在によって二硫化炭素や硫黄も酸化されるので、気体生成物は炭酸ガス等が生成することが予想される。

3.2 顕微鏡による観察

塩素酸カリのフィルム上にロダゲン鉛を載置して、どのような変化をたどるかを観察した。結果を Fig. 7 に示す。

昇温速度は 3°C/min であるが、この場合 120°C までは殆ど変化を示さない。150°C になるとロダゲン鉛の結晶が動きはじめ、170°C になると結晶は黒化し、一部弾いて顕微鏡の視野から消える。

180°C になると、この傾向は更に著しくなり、ロダゲン鉛は殆ど弾いてしまう。226°C では、ロダゲン鉛は完全に黒化し、ロダゲン鉛と接触していた塩素酸カリの表面から気泡の発生が認められる。

280°C では、塩素酸カリの薄膜全体から気泡を生成し、ロダゲン鉛も殆ど視野から消えてしまう。

これらの写真から明らかなように、塩素酸カリの分解が最初に認められる点は、ロダゲン鉛との接触部であつて、ロダゲン鉛が弾いたあとも 220°C 以上の温度では塩素酸カリは徐々に分解して来ることから、ロダゲン鉛の分解生成物と塩素酸カリの反応が示唆され、温度上昇につれて、塩素酸カリは漸次溶解して分解していく。

塩素酸カリが、ガスを発生するのは 280°C 以上であつて、前報の結果からも明らかなように、塩素酸カリは、この温度以上では分解する可能性があるが、重要なことは、ロダゲン鉛と接触していた部分から塩素酸カリの分解が始ると云うことであり、ロダゲン鉛の分解生成物と塩素酸カリの反応が示唆される。

3.3 ロダゲン鉛-塩素酸カリ混合物の熱分解

ロダゲン鉛と塩素酸カリの等量混合物を、示差熱分析及び加熱量を測定した結果を Fig. 8 に示す。

DTA. 曲線(A)では、160°C を越えると発熱分解を行ない、180°C

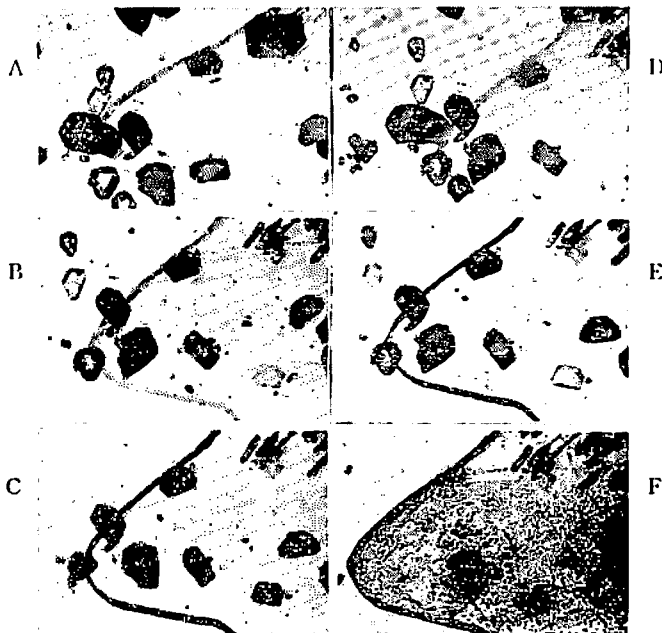


Fig. 7 Decomposition of Lead thiocyanate-potassium chlorate by heat.

Heating rate; 3°C/min

A; 25°C, B; 156°C, C; 170°C
D; 186°C, E; 226°C, F; 280°C

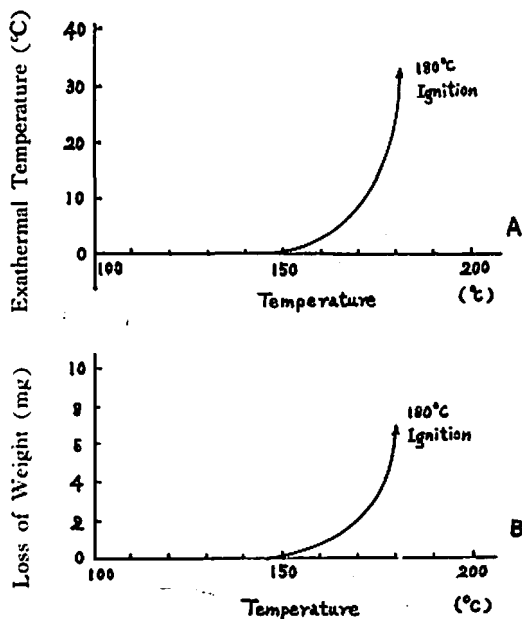


Fig. 8 DTA trace (A) and thermal decomposition curves (B) of lead thiocyanate and potassium chlorate mixture.

Sample weight; 200mg. Heating rate; 5°C/min. Reference material; α - Al_2O_3 .

で発火する。加熱減量曲線 (B) も、150°C より量減を開始するが、減量率は非常に少く、ロダン鉛の分解生成物は塩素酸カリと直ちに反応することが示唆される。

170~175°C の温度で混合物を熱分解して発生するガスを採取し、ガスクロマトグラフによって分析すると Fig. 9 に示すように、二硫化炭素は大巾に減少して新たに炭酸ガスと二硫化炭素が認められる。

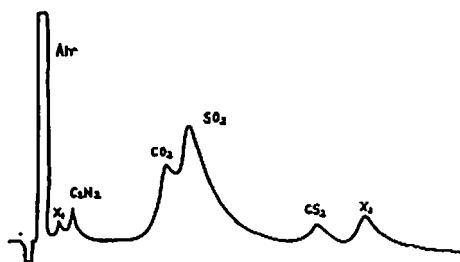


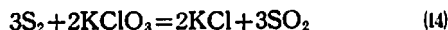
Fig. 9 Gas chromatograph of thermal decomposition product of lead thiocyanate-potassium chlorate at 170~175°C.

このように分解によって生成する還元性ガスは直ちに塩素酸カリによって酸化されると見做される。即ちガス生成物は、ジシアン、その他のガスには余

り変化がないことから、二硫化炭素は、



となり、遊離する硫黄も



が予想される。

これらの反応はいずれも発熱であるから、局部的な反応の生起によって反応核を形成し、更に系を熱物に励起してゆき、このため分解速度を高め系を発火に導くものと見做される。

3.4 ロダン鉛の分解ガスと塩素酸カリの反応

Fig. 1 の装置を用いて、ロダン鉛の分解ガスを酸素ガスによって塩素酸カリを 175~275°C の温度で 2 hr 通じたのち、ロダン鉛と塩素酸カリをとり出して、ロダン根、塩素酸の定量から減少率を調べた。

この結果を Fig. 10 に示す。Fig. 10-A は分解ガスを直接塩素酸カリに適したものである。結果から明

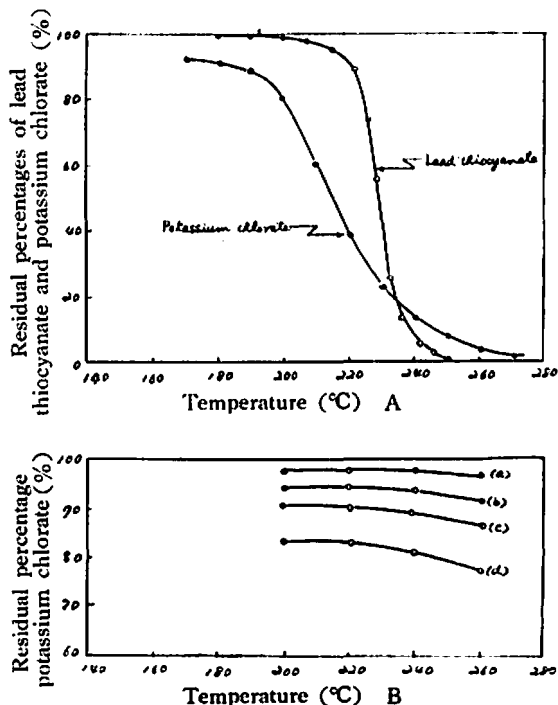


Fig. 10 The reaction of potassium chlorate and the gases obtained from thermal decomposition of lead thiocyanate.

- A; The gases passed directly to the potassium chlorate.
B; The gases cooled in the condenser and then passed to the potassium chlorate.

Decomposition temperature of lead thiocyanate.

(a) 200°C, (b) 220°C (c) 240°C (d) 260°C

らかなように、ロダン鉛は 200°C を越えると急激に分解が進むが、塩素酸カリの分解が顕著になるのは 240°C 以上であり、この温度以上では 100% 近く分解する。

ガスクロマトグラフによる分析からも明らかなように、気体成分には殆ど変化は無く、温度が高くなるにつれてその量を増すにすぎない。

塩素酸カリとの反応が、ガスのみによるものとするれば、ロダン鉛の減少率と塩素酸カリの減少率とは比例した関係を保たなくてはならないが、結果から明らかなように、塩素酸カリは 240°C 以上で急激に分解する。

ロダン鉛の分解ガスをコンデンサー中で一旦冷却する場合の結果を Fig. 10・B に示す。この場合、コンデンサーの内壁に 200°C 以上になると硫黄が蒸着しており、ロダン鉛の分解温度が高くなるにつれて、その量が多くなる。

この場合には、塩素酸カリは 260°C においても 30% の減少率を示すにすぎず、Fig. 10・A に示すような変化は認められない。

塩素酸カリが急激に分解する温度は、ロダン鉛の分解ガス中に硫黄が生成する温度であつて、この硫黄を除去することによって、塩素酸カリの分解率は大中に減少する。

又、塩素酸カリの温度が 200~260°C の間では分解率に殆ど大差なく、ロダン鉛の分解温度に影響される。

3.5 ロダン鉛の熱分解残渣と塩素酸カリの反応

3.5.1 発火点の測定

ロダン鉛を真空中 (6mmHg) で 100~400°C の温度で 30 分間熱分解して、塩素酸カリを重量比で 1:1 に混合して発火点を測定した。

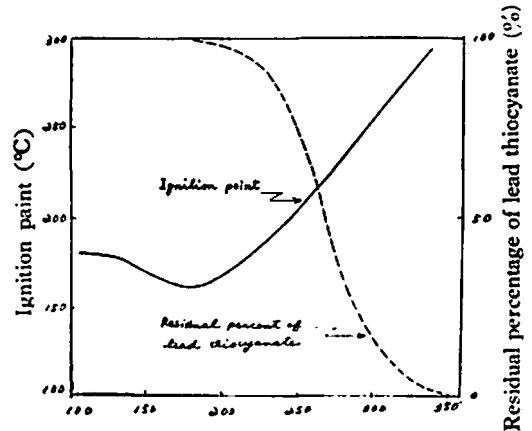
この結果を Fig. 11 に示す。グラフにはロダン鉛の定量から、ロダン鉛の残存率を求めた結果を併記した。

結果から明らかなように、160~210°C で熱分解したロダン鉛と塩素酸カリの混合物の発火点は若干低下するが、これ以上の温度で熱分解したものは急激に発火点は高くなる。

3.5.2 示差熱分析

同様な試料を示差熱分析を行なった結果を Fig. 12 に示す。結果から明らかなように、熱分解反応の生起は未処理のものに比較して低温に移行し、発火点も低下する。

ロダン鉛を 2350°C で熱分解したものは、DTA 曲線からも明らかなように、発火点は高くなり硫化鉛と塩素酸カリ混合物の曲線に類似して来る。



Decomposition temperature of lead thiocyanate (°C)

Fig. 11 The ignition point of potassium chlorate-lead thiocyanate obtained from thermal decomposition
Decomposition interval of lead thiocyanate: 30min

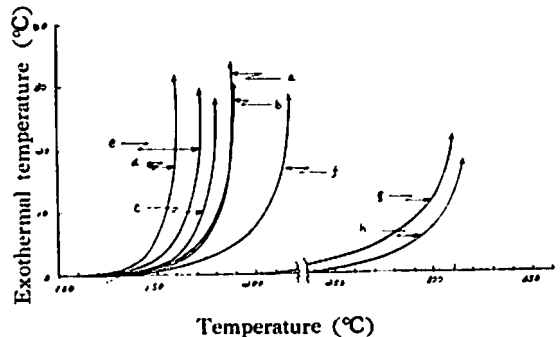


Fig. 12 DTA traces of potassium chlorate-lead thiocyanates obtained from thermal decompositions. ↑: explosion
Thermal decomposition temperature of lead thiocyanate (30min.)
a: none b: 120°C, c: 140°C, d: 160°C, e: 180°C, f: 260°C, g: 350°C, h: PbS

このように、ロダン鉛を熱分解して塩素酸カリと反応させるときには、発火反応の生起は容易となるが、この理由としては、ロダン鉛の結晶の不整の度合いを増して熱的に活性になることと、Fig. 6 の結果からも明らかなように、熱分解残渣中に含有される硫黄の量が増加してくることから、初期反応に於いては、硫黄と塩素酸カリとの反応が重要な役割を果すことが示唆される。

然し、硫黄の生成と共に固相に硫化鉛の量が増加すると、発火反応の生起は困難となり、DTA 曲線の結果からも明らかなように、発熱速度は緩慢になつて来

る。

3.5.3 硫黄の添加及び除去したときの発火点

以上の結果を確認するために、熱分解したロダン鉛を 2.1.2-(b) の方法によつて、生成した硫黄を除去し、これと塩素酸カリの等量混合物をつくり、更に硫黄及び塩化カリを外添して発火点を測定した。この結果を Table 1 に示す。

Table 1 Ignition points of the lead thiocyanate-potassium chlorate mixtures added various substances.

Sample weight: 0.20g
Furnance temperature: 350°C

Priming composition	Decomposition temperature of lead thiocyanate (°C)	Sulphur added (%)	Ignition points (°C)
Pb(SCN) ₂ -KClO ₃	none	none	182
"	"	5	147
"	180	10	139
"	"	none	162
"	"	remove*	173
"	200	5	145
"	"	none	178
"	"	remove*	180
"	350	5	160
"	"	none	296
"	none	5	165
PbS(5):KClO ₃ (5)	"	none	309
"	"	5	165
Pb(SCN) ₂ (5):KClO ₃ (5):KCl(0.5)	"	none	186
KCl(5):KClO ₃ (5)	"	5	146
"	"	50	140

Note; *CS₂ treating of lead thiocyanate obtained from thermal decompositions for the purpose of removing sulphur.

結果から明らかなように、ロダン鉛-塩素酸カリ系に硫黄を添加する場合には発火点は非常に低下する。

180, 200°C で熱分解したロダン鉛を二硫化炭素によつて洗滌したものは、分解によつて生成した固体残渣中の硫黄が除去されているが、この場合には発火点は僅かに高くなる。

Table 1 から明らかなように、硫黄を 5% 添加する場合には、いずれも発火点は低下して来る。

硫黄の添加量が 10% になると殆ど塩素酸カリと硫黄の混合物に近い発火点を示し、塩素酸カリの分解によつて生成する塩化カリは、初期反応においては妨害

作用を示す。

この結果からも明らかなように、二硫化炭素によつて遊離硫黄を除去する場合にも、180, 200°C で 30 分間ロダン鉛を熱分解したものは、全く熱分解しないロダン鉛を用いる場合に比較して発火点は低下するがこれは、ロダン鉛それ自身が熱処理することによつて活性に富んで来ることを示唆してゐる。

3.6 ロダン鉛塩素酸カリの配合比

ロダン鉛の配合比をかえて示差熱分析によつて発火点を測定した。この結果を Fig. 13 に示す。ロダン鉛と塩素酸カリの配合比が 8:2 を越えると発火点は急速に低下し、6:4 で極少となる。

初期反応がロダン鉛から遊離する硫黄によつてもたらされるものとすれば、ロダン鉛の量が多い程生成する硫黄の量も多く、発火点も低下すると考えられるが発火反応の生起には急速な発熱を伴う分解が必要であつて、高速分解を生ずるに必要な核の発生に、系全体を発火に導く反応が成る配合領域で行なわれ易いと見做される。

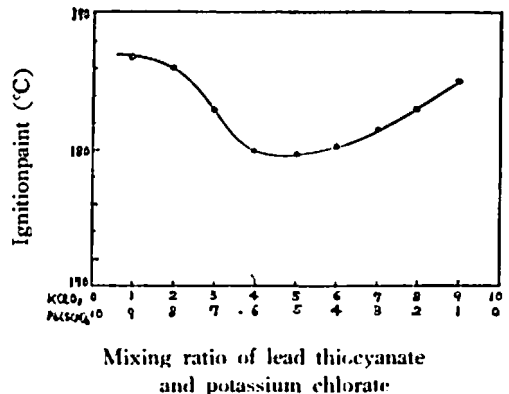


Fig. 13 Ignition point of lead thiocyanate and potassium chlorate mixture as the function of mixing ratio (mole.)

Fig. 3 のガスクロマトグラフの分析結果からも明らかなように、ロダン鉛と塩素酸カリの等量混合物では炭酸ガスと亜硫酸ガスが認められるが、発火のさいに生成するガスを採取して、これをガスクロマトグラフにかけて、得られたチャートの面積から大体の量の比を推定した結果は Table 2 のようになる。

亜硫酸ガス、炭酸ガスはその熱伝導率がほぼ等しくジアン等も余り変わらないものとすれば、面積の比によつて大略の容積の比が推定できる。

ロダン鉛と塩素酸カリの比が 5:5, 4:6 (重量比) では、後者の方が炭酸ガス、亜硫酸ガスの生成量が多

Table 2 Gases obtained from the ignitions of the lead thiocyanate and potassium chlorate

Sample	Gases					
	x_1	C_2N_2	CO_2	SO_2	CS_2	x_2
$Pb(SCN)_2$	0.75	0.05	—	—	45.0	—
$Pb(SCN)_2(4):$ $KClO_3(6)$	0.2	0.2	1.4	9.3	1.4	3.9
$Pb(SCN)_2(5):$ $KClO_3(5)$	0.4	0.1	0.5	6.8	0.4	3.5

い。

又、気体生成物のうち、ジシアン、未知ガス x_2 は殆ど変化しないが、二硫化炭素は殆ど酸化される。

ロダン鉛—塩素酸カリ混合物を点火薬として用いる場合には、単に反応生起だけでなく、発焰性等も重視しなければならないが、配合比が6:4~4:6の間では、発火の際に生成する火焰は見掛上大差なく、点火薬として用いるときには、この程度が適当と思われる。

3.7 ロダン鉛—酸化剤系の発火点

ロダン鉛と塩素酸カリ以外の種々な酸化剤とを重量比で1:1の割合に混合し、発火点を測定した結果をTable 3に示す。

この表には使覧¹¹⁾より、酸化剤の融点、分解温度を記入しておいた。この結果から明らかなように、発火点は見掛上の分解温度とは比例しない。

Table 3 Ignition points of lead thiocyanate and oxydizer mixtures

weight ratio of lead thiocyanate: oxydizer, 5:5
Sample weight; 0.20g, Heating rate: 5°C/min.

Oxydizer	Melting point (°C)	Decomposition temperature (°C)	Ignition point (°C)
$KClO_3$	360	400	180
PbO_2	—	290	242
$KMnO_4$	—	240	256
Pb_3O_4	—	500	263
KNO_3	339	400	273
$KClO_4$	398	610	284
$K_2Cr_2O_7$	—	560	360

この結果から明らかなように、混合系点火薬類では酸化剤の見掛上の分解性によらず、固相内の酸素移動開始のような真の反応性及び、酸化剤と還元剤の自由エネルギー変化が求める場合の化学反応に対する抵抗性を重視して考察すべきであることが明らかである。

4. 総括

ロダン鉛—塩素酸カリ点火薬の反応性について研究した本報文の実験結果を総括すると次のようになる。

ロダン鉛単独の熱分解反応では見掛上150°C以上で分解し、気相には二硫化炭素、ジシアン、窒素等のガスを発生し、固体残渣中には160°C以上で硫黄を生成しつつ、漸次硫化鉛に変化していく。生成する硫黄は200°C以上では気相に蒸発されはじめ、固相に残存する硫黄の量は次第に減少して来る。

塩素酸カリについては、既に前報でのべたように見掛上の分解温度よりも低い温度で分解し、160°C以上で還元性物質との界面に於ける反応が容易に行なわれることを示唆した。

このことから、ロダン鉛—塩素酸カリ混合物の発火点が約180°Cであることから、ロダン鉛と塩素酸カリが低温で反応を行なうことは容量に推論される。

ロダン鉛の分解生成物のうち、塩素酸カリと反応する物質は、Fig. 3及びTable 2から明らかなように、二硫化炭素が考えられるが、(12)式の反応が行なわれれば、この反応は発熱であるから系を熱的に励起し、ロダン鉛、塩素酸カリの分解速度は大きくなって系の発火を助長することが推論される。

然しながら、初期反応では硫黄が重要な役割を演じ熱分解したロダン鉛の硫黄の量が多い程、発火点は低下する。

僅かに分解したロダン鉛は、X線分析からも明らかなように拡散図形を示し、温度上昇により結晶は不整の度合いを増し、且つ、ロダン鉛の結晶中に硫化鉛又は、硫酸鉛等の小核を発生して次第に活性に富んでくる。

ロダン鉛—塩素酸カリの発火反応は単一の機構で進行するものではなく、複雑な反応が並進する。

即ち、第1段階では、ロダン鉛の分解によつて硫黄を生成し、ロダン鉛自体が活性に富んでくる。

第2段階では、硫黄が塩素酸カリの界面において反応し、この点を中心となつて反応が促進される。

第3段階では、硫黄—塩素酸カリの反応によつて系を熱的に励起し、更にロダン塩の分解によつて生成する二硫化炭素が塩素酸カリによつて酸化されて主反応を促進する。

第4段階では、局部的に生成する反応核が、自立反応を行ない、発火反応を行なうに充分な大きさに生長して系全体を発火に導く。

このように、ロダン鉛の分解によつて生成する硫黄は、初期反応には重要であるが、発火反応ではロダン鉛それ自体と塩素酸カリの反応が主体となる。

ロダン鉛と種々な酸化剤を混合する場合には、発火

点は酸化剤の見掛上の分解温度には比例せず、酸化剤自体の眞の反応性や、ロダン鉛又は、ロダン鉛の分解生成物との相互の反応性を重視しなくてはならない。

ロダン鉛—塩素酸カリ混合物は配合比によつて発火点が異り、点火薬としては重量比で6:4~4:6程度が望ましい。

本研究を行なうにあたり、御指導下さつた九州工大、吉田教授、長田助教授、九州大学工学部、中森教授、旭化成、東島技術部長、大久保工場長、実験に協力いただいた、樋口、長嶺氏に対して厚く御礼申し上げます。

なお、本報文は、工業火薬協会研究発表会において昭和33年秋から35年春まで、4回に分けて報告した。

文 献

- 1) 岡崎一正, 工火誌, 12, 134 (1951)
- 2) 木下四郎, 同上, 17, 89, 94 (1955)
- 3) P. B., 63877, BIOS., 833
- 4) 岡崎一正, 工火誌, 20, 210 (1959)
- 5) Pauling, 邦訳, 小泉正夫, “化学結合論”, 共立出版, 1950
- 6) K. Fajans, Naturwiss., 11, 165 (1923); Z. Krist., 61, 18 (1925); *ibid.*, 66, 321 (1928)
- 7) 水谷嘉之, “化学熱力学”, 丸善, 1949
- 8) Treadwell and Hall, “Chemical Analysis, Vol II,” p. 601 ninth English Edition 1955
- 9) Treadwell and Hall, *ibid.*, p. 650, 1955
- 10) 久保輝一郎, 化学と工業, 16, 901 (1963)
- 11) 日本化学会編, “化学便覧”, 丸善, 1955

Behaviours of Primary Explosives IV.

“Initiation of Lead thiocyanate-Potassium chlorate”

Kazumoto Yamamoto*

This report relates to the studies carried out pertaining to the initiation of lead thiocyanate-potassium chlorate priming composition.

When lead thiocyanate alone was subjected to thermal decomposition, it evolved carbon disulfide, dicyan and nitrogen in gaseous state at 150°C or over.

The solid residue underwent gradual change to lead sulfide. In the course of decomposition, sulfur was allowed to form.

Initiation involved in the course of thermal decomposition between lead thiocyanate and potassium chlorate is noted to follow the steps given below.

Step 1; Liberation of free sulfur appears as a result of the decomposition of lead thiocyanate above 160°C.

Step 2; The liquid sulfur immediately reacted with potassium chlorate above 160°C.

Step 3; The reaction occurring between sulfur and potassium chlorate excited the reactant system thermally, apparently increasing the rate at which potassium chlorate functionated to oxidize lead thiocyanate.

Step 4; Heat energy accumulated within

the reactant system, and was allowed to grow to a definite magnitude, at that point the reaction reached the state dissemination.

As the matter of course, carbon disulfide and other reductive gaseous products owing to the decomposition of lead thiocyanate also react with potassium chlorate.

In the initial stage of reaction, however, sulfur plays the principal role.

The mixture of lead thiocyanate and potassium chlorate which has undergone heat treatment in a temperature range of 140 to 200°C has a somewhat lower ignition point than the mixture of the same substances which has undergone no heat treatment.

Incorporation of sulfur from outside system also lowers the ignition point shifted towards that of the mixture of sulfur and potassium chlorate.

Various experiments suggested that chemical reactions count for much in the initial stage of reaction of these mixtures.

(*Research Laboratory for the Department of Explosives, Asahi Kasei Co., and the Department of chemistry, Institute of Technology, Kyushu.)