

起爆薬類の反応性 (第3報)

混合起爆薬の熱分解

山本 一元*

1. 緒 論

起爆薬の単独の熱分解反応については既に第1報、第2報でのべたが、工業生産においては、こうした起爆薬を単独で使用することはまれであり、起爆力を強大にし発焰性を向上させたり、場合によっては熱や衝撃に対する感度を調整するために酸化剤を混入することが多い。

古くから用いられている「雷汞-塩素酸カリ」や、「DDNP-塩素酸カリ」系起爆薬等は、いずれも起爆薬単独の場合よりも添装薬を起爆するかが大きくなることが知られており、Wöhler¹⁾はTNTと他のニトロ化合物を少量の雷汞-塩素酸カリ混合物で起爆しており²⁾、Storm, Cope³⁾は起爆力の測定方法として砂試験法を発見し、これによつて、雷汞-塩素酸カリの比率が、重量比で90:10, 80:20の混合物の起爆力を単独のものと比較し、塩素酸カリを混合した方が著しく強大なることを指摘している。

又、塩素酸カリを20%混合したものは、取扱感度が若干低下することから、産業用の起爆薬としては米国では、1910年頃から完全に単独の雷汞にとつて変わつてゐる。

この外、撃発雷管の爆粉としても、「三味爆粉」として知られている雷汞-塩素酸カリ-三硫化アンチモンの混合物は、発焰力を強大にし発射薬への点火を確実にしたものであり、近年無錫爆粉として撃発雷管の起爆薬に用いられている組成は、トリニトロレゾルシン鉛やテトラセン等に硝酸バリウム等の酸化剤を配合したものである。

このように酸化剤は雷管の製造にあつては重要な役割を果すものであるから、本報文では酸化剤として広範囲に使用されている塩素酸カリをとりあげて、その反応性を検討し、雷汞、DDNPと混合した場合の熱的な反応性について考察した。

塩素酸カリは非常に分解性に富んだものとされ、既にその性質についても詳細に研究されており、熱分解反応についても種々な角度から検討が加えられてい

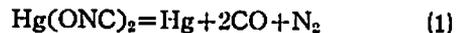
るが^{4,5)}、単独で分解して酸素を放出する温度は、360~510°Cと実験者によつて異つた結果が得られているが還元性の混在物がある場合には、酸素を放出する温度がかなり低下する^{7,8)}ことが知られている。

全ての結晶は、それ自体完全な結晶格子点に規則正しくその構成原子やイオンが配列されることはまれであり、不完全な配列をとる。

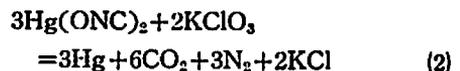
従つて、純粋とされる塩素酸カリは分析的には完全と見はなされても構造的には不完全性を有する可能性がある。

塩素酸カリの熱分解反応では、空気中では400°Cより酸素を放出して発熱分解を行なう。然し、起爆薬と混合した場合には、発火点は多くの場合塩素酸カリの見掛上の分解温度より低く、反応生起を論議するさいには、見掛上の分解温度よりも低い範囲の塩素酸カリの挙動を考察する必要がある、不完全な結晶構造を仮定してコンダクタンスを測定して、塩素酸カリの反応可能限界について論議した。塩素酸カリは160°Cになると固体内を負の電荷を有する担体の移動が認められた。

多くの起爆薬は、酸素バランスが負のものが多く、雷汞単独の爆発反応式は



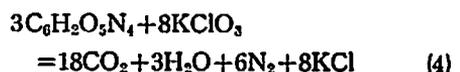
で与えられており、完全酸化反応を行なうには、3モルの雷汞と2モルの塩素酸カリを加えた場合には次の反応式が与えられる。



同様のことがDDNPについても考えられ、単独では、



の式であらわれ、塩素酸カリを加えて完全酸化反応を行なうとすると、



昭和38年12月27日受理

* 旭化成雷管工場研究所員、北九州市八幡区中原 九州工大化学教室

となり、DDNP 3モルに対して塩素酸カリ 8モルを加えた場合に完全酸化反応が行なわれる。

起爆力が增大する原因は、生成熱が増大し分解を促進すると考えられているが、DDNP の場合には塩素酸カリを添加することによって熱分解及び、爆発の生起は低温に移行するが、雷汞では単独のものに比較して僅かに高くなる。

混合起爆薬の熱分解について研究したのち、爆轟反応の生起を流し写真によつて解明し、塩素酸カリと混合した場合の反応性を論議した。

2. 実験

2.1 試料及び分析方法

2.1.1 起爆薬

雷汞、DDNP、テトラセン、トリニトロレゾルシン鉛共に、第1報、第2報で使用したものと同一の試料を用いた。使用した雷汞の純度はチオ硫酸ソーダ法によつて求めた値は 98.6% であつた。DDNP は、元素分析装置によつて窒素量を定量した値は、26.60% であつた。

2.1.2 塩素酸カリ

JIS 試薬1級品を蒸溜によつて1回再結晶し、エチルアルコールで駆水し乾燥したのち、粉砕、篩分して 150 メッシュ通過のものを試料とした。常法に従つて求めた純度は⁹⁾、99.9% であつた。

2.1.4 混合起爆薬

起爆薬と塩素酸カリを一定量秤量し、ゴム吸りの雷かい器中で、エチルアルコールと水の 3:1 溶液によつて湿し充分混合したのち駆水し、50°C の真空乾燥器中で乾燥して試料とした。

2.2 実験方法及び装置

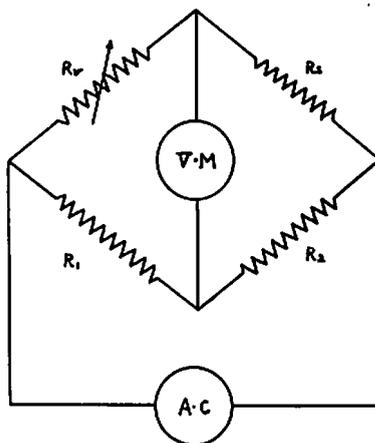
2.2.1 熱分解反応

第1、2報で用いたと同様な示差熱分析装置、熱天秤を用いて各試料の熱的な変化及び加熱減量を測定した。

2.2.2 塩素酸カリの熱起電力、電導度の測定

平面を平滑にしたステンレスの棒を、ペレット状に圧搾した塩素酸カリの両端にスプリングで圧接し、一端を加熱し、常法に従つて¹⁰⁾熱起電力を測定した。

塩素酸カリを直径 25mmφ、厚さ 2.5mm のペレット状に約 2,000kg/cm² の圧力で圧搾し、この両端に厚さ 0.6mm、面積 1cm² の白金板を圧接し、導電線を接続して電気が中に入れ、Fig. 1 に示すブリッジ回路によつて、周波数 1kc/sec.、電圧 100V を印加して、加熱中の電気抵抗の変化をボルト・メーターによつて測定した。



R_1, R_2 ; Known resistance
 R_3 ; Sample resistance
 R_4 ; Variable resistance
 A·C; 100V, 1kc/sec
 V·M; Volt meter

Fig. 1 Measurement circuit of conductance of potassium chlorate pellet

2.2.4 至完爆距離の測定

内径 6.2mmφ、厚さ 1.0mm のスチロール管体に、起爆薬を 0.2g づつ充填し、所定圧力で圧填し点火装置をとりつけて電気的に点火し、ミラー回転型流しカメラによつて爆轟に転移する過程を観察し、定常爆轟に達する距離(至完爆距離)を写真から求めた。

2.2.5 限界薬量の測定

6号銅管体に約 0.45g の PETN を 250kg/cm² の圧力で充填し、この上部に起爆薬を計量充填し 3~5 kg/cm² の圧力で軽く圧搾したのち点火玉をとりつけて点火し、PETN の爆轟の生、否を調べた。20 回の試行で全数完爆したときの薬量を限界薬量(最小起爆薬量)とした。

3. 実験結果並びに考察

3.1 塩素酸カリの熱分解

示差熱分析、熱天秤によつて塩素酸カリの熱分解反応について実験した結果を Fig. 2 に示す。

空気中で熱分解するときには、DTA 曲線からも明らかのように、330°C より溶融に伴う吸熱を示し、このピークは 360°C である。

溶融が完結すると、漸次発熱に転移し、加熱減量曲線からも明らかのように、400°C 附近になると緩やかな発熱分解を行ない酸素を発生する。

減圧中 (6mmHg) で熱分解するときには、280°C を越えると酸素の発生が認められ、常圧の場合と比較して約 100°C 以上解温度が低下する。

塩素酸カリの熱分解機構については種々な研究が行

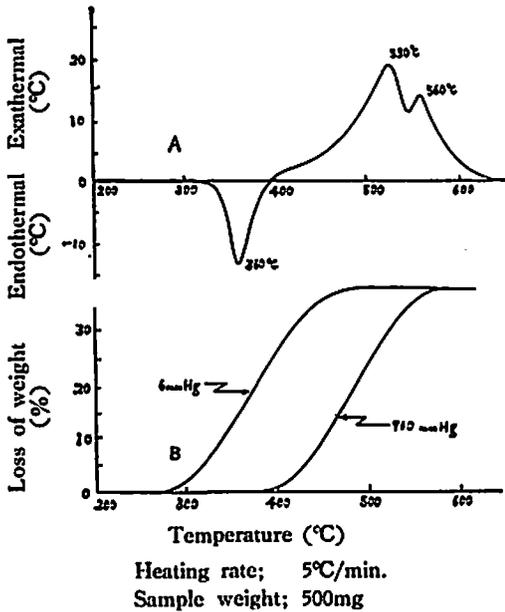
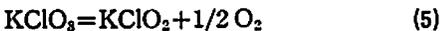
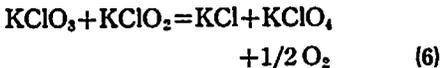


Fig. 2 DTA trace (A) and thermal decomposition curves (B) of potassium chlorate.

なわれているが¹¹⁾¹²⁾¹³⁾、長田氏は熱分解過程に亜塩素酸塩の生成を考慮して次に示す分解式を与えている。



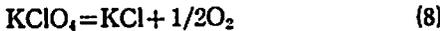
生成した亜塩素酸カリは更に塩素酸カリと反応して



(5)+(6) 式より



過塩素酸カリは更に分解して



となり、全反応としては



となる。

亜塩素酸カリの生成は、塩素酸カリの融点以上でおこり、温度が高くなると直ちに分解する。過塩素酸カリの生成は530°Cで最大値を示し、これ以上の温度では逐次塩化カリに分解してゆく。

生成した塩素酸塩が、塩化カリと酸素に分解する傾向は、熱力学的には、 $\text{KClO}_2 > \text{KCl}_3 > \text{KClO}_4$ であるとされている。

過塩素酸カリの生成は、一般には500°C以上であるから、起爆薬を混合した場合の反応生起は余り問題に

はならない。

DTA. 曲線より、塩素酸カリの発熱のピークは530°Cで、この温度までは、(5)、(6)式の反応が主体をなし、次のピーク560°Cでは(7)、(8)式の反応がおこると考えられる。

分析の結果では、亜塩素酸カリは殆ど検出できなかつたが、過塩素酸カリはかなりの量検出された。

塩素酸カリの分解の律速段階は、生成される過塩素酸カリが塩化カリと酸素に分解する反応と見なされるので、分解過程に亜塩素酸カリの生成があつたとしても、その存続時間は短いものと推定される。

このような傾向は、還元剤が加わる場合には異つた結果が得られると考えられるが、塩素酸カリは見掛上の分解を行なう以前に既に結晶表面には酸素を生成していることが減圧下の熱分解曲線から明らかになつた。

3.2 塩素酸カリの低温に於ける反応性

前記結果から明らかのように、塩素酸カリを減圧下で熱分解する場合には、300°C近傍で酸素を発生する。

このことは塩素酸カリの結晶内に於いて、この温度になると既に何等かの反応が行なわれていることを意味するもので、塩素酸カリを基剤とする火薬類は非常に広範囲でいづれも発火点が低くその挙動についても不確定な要素が多い。

野村、飛沢氏は¹⁴⁾、塩素酸カリを熱分解して磁化率を測定し、160°C近傍に於いて塩素酸カリの結晶中には酸素原子の拡散する可能性のあることを指摘している。

このような結果から、塩素酸カリの結晶内に於いては、酸素原子が見掛上の分解を開始するよりもかなり低い温度で拡散することが考えられ、還元性物質が存在する場合には、接触点に於いて酸素の授受が行なわれこの点を中心になつて反応が伝播することが予想される。

このような問題は固体物理の分野でとり扱われており、新しい学説が提唱されているが¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾、共通した命題は、不完全な結晶構成に起因するか、又は微量不純物によつて種々な反応がおこるとされるものが多い。

塩素酸カリは再結晶によつて精製したとしても、化学量論的に完全に純粋にすることは不可能であり、結晶の不整箇所があつたり、極微量の不純物を含有しているものと考えられる。

熱起電力を測定した結果では、溶融温度以下の300°Cで負の荷電を有する担体の移動が認められ、温度上昇と共に熱起電力は大きくなる。

塩素酸カリの圧搾ペレットの電気抵抗と温度の関係を測定した結果を Fig. 3 に示す。

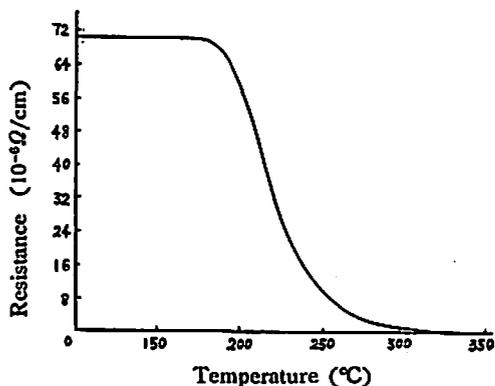


Fig. 3 Relation between the resistance of potassium chlorate pellet and temperature.

この結果から明らかなように、塩素酸カリを加熱する際には、固体内に於いて、160°C より既に荷電体の移動が認められ、電気抵抗は温度上昇に伴って次第に小さくなる。

コンダクタンスを σ とすると、担体の移動は次式によつて求められる。

$$\sigma = env \quad (10)$$

但し e : 電荷 v : 易動度

(10) 式の n は温度の函数であり、一般には欠陥をつくるに要するエネルギー ($T=0^\circ\text{K}$ に於ける値) を W_0 とすると、欠陥 1ヶ当りに要するエネルギーは、近似的に $1/2 W_0$ となり、

$$n = n_0 \exp(-W_0/2kT) \quad (11)$$

但し n_0 : 常数

となる。この式を U_0 を 0°K に於けるポテンシャルエネルギーとすると、

$$\sigma = \sigma_0 \exp\{-(1/2 W_0 + U_0)/kT\} \quad (12)$$

となり、 σ_0 は温度に無関係の値となる。

塩素酸カリの場合、半導体と同様な取扱いを行なつて電導度と温度の関係を次式の如くおくと、

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT) \quad (13)$$

但し E : 見掛の活性化エネルギー

となる式を得る。 σ は温度の函数であるから、種々な温度に於ける σ を測定することによつて、塩素酸カリの反応性を推論できることを示唆している。

(13) 式の両辺の対数をとると

$$\ln \sigma = A - E/kT \quad (14)$$

となるから、 $\log \sigma$ と T^{-1} の間には直線関係が成立する。実験によつて求めた電気抵抗の測定から、コンダクタンスを求め、この関係をグラフにプロットすると Fig. 4 が得られる。

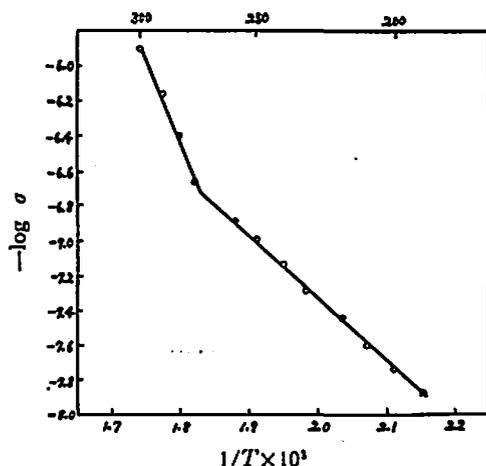


Fig. 4 Relation between $\log \sigma$ and $1/T$
 σ : Conductance of potassium chlorate

Fig. 4 から明らかなように、塩素酸カリの場合には $\log \sigma$ と $1/T$ との関係は、280°C で曲りを有する曲線が得られるが、Azaroff¹³⁾ が指摘しているように、160~280°C 迄は、主として欠陥構造、又は不純物に起因する電導で塩素酸カリ自体の分解による電導は、280°C 以上であることが推定される。

従つて、実験に使用した塩素酸カリは、(14)式は成立せず、次のように改めなくてはならない。

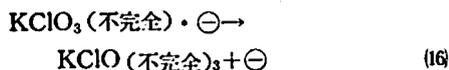
$$\sigma = A_1 \exp(-E_1/kT)_{T < 280} + A_2 \exp(-E_2/kT)_{T > 280} \quad (15)$$

(15) 式の右辺第 2 項が、塩素酸カリの主分解をつかさどることは、減圧下に於ける酸素の発生もほぼ、280~300°C ではじまることから容易に推論される。

右辺第 1 項の電導は、結品の不整や不純物によつて行なわれると考えられるが、Kelting, Witte¹³⁾ などが塩化カリの電導度を測定し、 10^{-5} ~ 10^{-10} モルと云つた微量不純物が、固溶体中に含まれる場合には初期の電導はこのような不純物によつて、見掛上の分解温度よりもかなり低い温度で行なわれることを指摘しており反応の生起にはこうした結品の不整や不純物が重要な役割を果たす。

Fig. 4 の結果から、見掛上の活性化エネルギーを求めると、 $E_1 = 0.59\text{eV}$, $E_2 = 1.82\text{eV}$ となる。塩素酸カリは負の電荷を有する担体の移動が認められるので、

初期の段階では、不完全構造に起因する電子伝導であるとすると、



と見なして、電解質と同様に考えて質量作用の法則を適用すると次の解離平衡式を得る。

$$\frac{[\text{KClO}_3(\text{不完全})][\ominus]}{[\text{KClO}_3(\text{不完全}) \cdot \ominus]} = K = \text{const.} \exp(-E/kT) \quad (17)$$

但し K : 解離恒数
 E : 解離エネルギー
 $[]$: 濃度をあらわす

然し一般には

$$[\text{KClO}_3(\text{不完全})] = \ominus \quad (18)$$

が成立するとすれば、コングスタンス σ は $[\ominus]$ に比例すると考えられるので

$$\sigma \propto [\ominus] \propto \exp(-\Delta E/2kT) \quad (19)$$

であるから、

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/2kT) \quad (20)$$

となる式を得る。従つて、 $\Delta E_1 = 1/2 E_1 = 0.3 \text{ eV}$ なり、ほぼ電子伝導と一致するオーダーであり、初期の段階では、欠陥構造に起因する電子が重要な役割りを果たすことが示唆される。

然し、高温域では、 $\Delta E_1 = 1/2 E_2$ と見なすとほぼ、 0.91 eV となり、この値は電子伝導よりもむしろイオン伝導のオーダーとなり、不対電子を有する酸素や又は、他の移動が考えられ、このときには塩素酸カリ自身が分解してゆくことが考えられる。

3.3 混合起爆薬の反応性

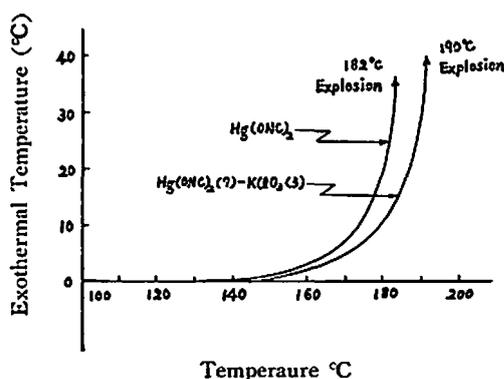
3.3.1 雷汞-塩素酸カリ

雷汞、塩素酸カリ混合物の示差熱分析、加熱減量を測定した結果を Fig. 5 に示す。

雷汞に塩素酸カリを混合した場合には、発熱反応の開始及び発火点は、塩素酸カリが増加するにつれて次第に高くなる。配合比が 7:3 までは、発熱速度は単独の場合に比較してやや大きくなり、加熱減量速度は、分解の加速域ではかなり大きくなる。

然し、配合比が 5:5, 4:6 の混合物は、分解速度もおそく、発火点もかなり高くなり、爆発を生起する時の音も小さくなって来る。

即ち、雷汞と塩素酸カリを混合する場合には、塩素酸カリは爆発の生長に対して妨害作用を行ない、且又、雷汞の分解によつて生成する生成物も、塩素酸カ



Sample weight; c.a. 50mg
 Heating rate; 5°C/min.
 Reference material: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Fig. 5 DTA. traces of mercury fulminate and mercury fulminate (7)-potassium chlorate (3) mixture.

りとは活性に富んだ反応は行なわれないことが示唆される。

然し、雷汞の分解によつて多量の熱を発生し、塩素酸カリ自体の分解を励起する場合には、雷汞と塩素酸カリの反応が行なわれ、(2) 式に示す理論モル混合物で、最も反応が行なわれ易いことが考えられ、この場合の配合量は、重量比で 8:2 から 7:3 の間で、その効果が最も顕著である。

3.3.2 DDNP-塩素酸カリ

DDNP-塩素酸カリ混合物の示差熱分析、加熱減量の測定結果を Fig. 6 に示す。この場合には、熱分解の開始温度並びに爆発を生起する温度は、単独の場合よりも低下する。

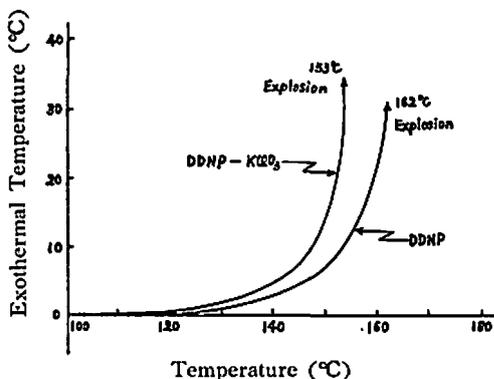


Fig. 6 DTA. traces of diazodinitrophenol and diazodinitrophenol (5)-potassium chlorate (5) mixture.

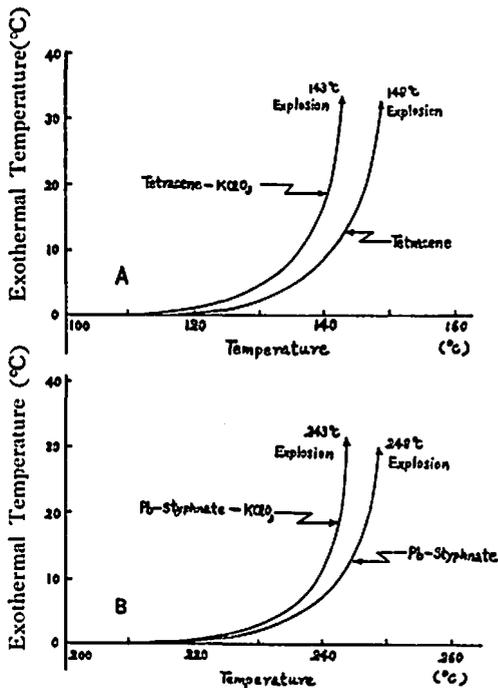
Sample weight; c.a. 30mg
 Heating rate; 5°C/min.
 Reference material; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

これは、熱分解中に DDNP は半溶融状態をとり、塩素酸カリとの接触反応が増加すること、DDNP の分解生成物が、塩素酸カリと反応性に富んでいることが予想される。

DDNP の分解初期に於いては、発生するガスは主として窒素であるから、DDNP の分解ガスと塩素酸カリの反応は考慮されない。

3.3.3 他の混合起爆薬

テトラセン、トリニトロレゾルシン鉛に塩素酸カリを混合するさいの熱分解性がどのように変化するかを示差熱分析によって検討した。この結果を Fig. 7 に示す。



Sample weight; Tetracene, Tetracene-potassium chlorate c.a. 30mg
Lead styphnate, Lead styphnate-potassium chlorate, c.a. 50mg

Heating rate; 5°C/min.
Reference material; α -Al₂O₃

Fig. 7 DTA. traces of tetracene, tetracene (5)-potassium chlorate (5) (A), lead styphnate and lead styphnate (5)-potassium chlorate (5) (B).

テトラセンに塩素酸カリを添加した場合には、発火点が 10°C 近く低下し、この場合には DDNP に類似した性質を示す。

トリニトロレゾルシン鉛に塩素酸カリを添加する場合にも、配合比が 1:1 の場合には発火点が低下する。

トリニトロレゾルシン鉛は、比較的熱に対して安定で、示差熱分析では単独の熱分解では 200°C を越えると発熱分解を行ない、243°C で爆発を生起するが、分解過程に発生する熱によって、塩素酸カリの分解を励起して、界面に於いてトリニトロレゾルシン鉛との反応性を増加してゆくものと考えられる。

3.4 至完爆距離の測定

雷汞、雷汞塩素酸カリ、DDNP、DDNP-塩素酸カリ混合物の至完爆距離を流しカメラによる写真から求め、グラフにしたものが Fig. 8 である。

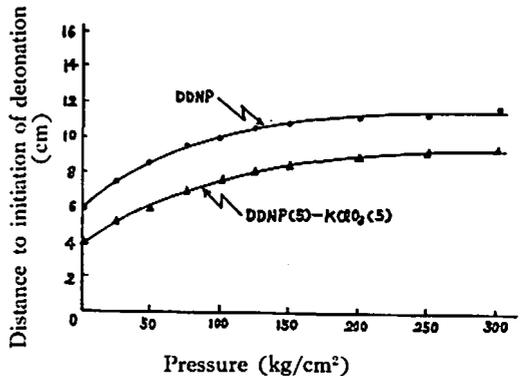


Fig. 8 Distance to the initiation of detonation against pressure for the diazo dinitrophenyl and diazodinitrophenol (5)-potassium chlorate (5)

Fig. 8 から明らかなように、雷汞単独の場合の至完爆距離は非常に短く、2~4mm で定常爆轟に入る。塩素酸カリを重量比で30%加えたものは、かなり至完爆距離は長くなる。

これに対して、DDNP と塩素酸カリの等量混合物は単独のDDNP ものよりも至完爆距離は短くなって来る。

起爆薬類の爆轟反応が、比較的遅い化学反応から、燃焼、爆燃の過程を経て或る条件下に於いて定常爆轟に達するものとすれば、至完爆距離が短い程、初期の反応から高速分解への生起が容易であると考えられ、雷汞の場合には、塩素酸カリによって僅かに減退するが、DDNP では促進されることは前記した熱分解の結果からも明らかである。

この場合には、高速爆轟の速度は問題にしておらず低速爆轟から高速爆轟へ転移するまでの距離を求めたにすぎない。このようにして求めた至完爆距離は、圧抑圧が低い程短くなる傾向を示すが、これは含有する気体の断熱的な圧縮による熱的な効果も一つの要因としてあげられている²⁰⁾。

即ち、理想気体を仮定する場合には、含有気体の温

度は、

$$T_2 = T_1 (P_2/P_1)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (2)$$

但し P_1 ; 気体の初期圧力

P_2 ; 気体の最終圧力

γ ; C_v/C_p

なる式であらわれ、分解圧力によつて媒質気体の断熱圧縮による熱的効果も見逃すことはできない。

この外、低比重の起爆薬中で爆轟を生じし易いことは、低速爆轟域では反応は不完全で、反応は起爆薬の表面に於いておこり易く、低速爆轟域では高密度の装薬よりも、低密度の方が反応面が増加し、熱反応生成物の流れも重要な意味をもち、反応はおこり易い⁽²¹⁾。

然し、定常爆轟に入ると Fig. 9 に雷汞-塩素酸カリの7:3の混合物の写真の一例を示すように、無圧搾に近い状態では、高速爆轟の速度は、2,500~3,000 m/sec. のオーダーであるのに対して、50~70 kg/cm² で圧搾したものは、4,000~5,000 m/sec のオーダーとなる。

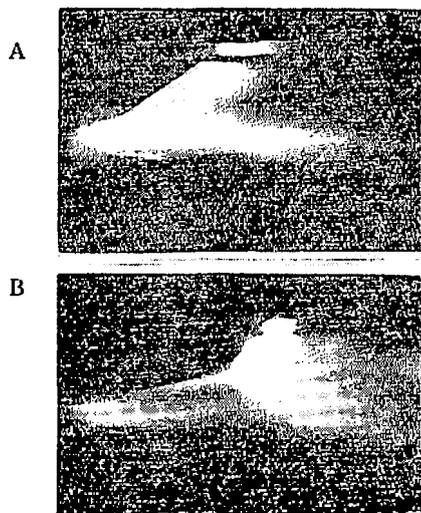


Fig. 9 Streak photographs of onsets of detonations in mercury fulminate (7)-potassium chlorate (3)
(A) no pressing
(B) pressed at 50~70 kg/cm²

このように高速爆轟域では、反応生起にみられるような化学的な分野で取扱われる反応ではなく、多くの研究者^{(22)~(25)}によつて理論的、実験的な検討が行なわれているように、完全な物理的なパラメーターをとつて近似される反応となる。

3.3 限界薬量試験

起爆薬に塩素酸カリを加えた場合、起爆力がどのように変化するかを限界薬量を測定して求めた。この結果を Table 1 に示す。

Table 1 Minimum initiating charges of various primary explosives.
(Base Charge, PETN; 0.45g)

Primary Explosives	Minimum Weight (g)
Hg(ONC) ₂	up to 0.40
Hg(ONC) ₂ (7)-KClO ₃ (3)	0.15
DDNP	0.14
DDNP(5)-KClO ₃ (5)	0.13

この値は、いずれも内管を用いず、PETN の上部に直接起爆薬を充填し、圧搾しない状態で試験したものであるが、雷汞単独では、0.40g でも PETN を起爆できないが、塩素酸カリを加えることによつて 0.15g で起爆できる。

雷汞が高速爆轟を行なう場合には(1)式の反応が行なわれると仮定すると、 $-ΔH$ は雷汞 1mole 当りに換算して、(1)式では、約 117kcal となり、(2)式では、約 259kcal となる。これを kg 当りに換算すると、(1)式では約 412kcal/kg、(2)式では約 710kcal/kg となり、起爆力には熱的な効果も無視することはできなくなる。

DDNP の場合にも、塩素酸カリを添加することによつて若干限界薬量は低下するが、このように酸化剤は、初期反応だけでなく、起爆力にも重要な役割を果たすことが明らかである。

4. 総括

塩素酸カリを起爆薬に混入した場合の反応性について検討した。

塩素酸カリは、336°C 近傍で溶融し、見掛上 400°C 以上で分解するが、融点よりもかなり低い温度で塩素酸カリ自体の分解反応を生起する。塩素酸カリはイオン結晶に属し、結晶の不整又は含有される極微量の不純物によつて構造感受性を示し、160°C を越えると、結晶内を負の電荷をもった担体の移動が認められる。

平衡を仮定して低温域の見掛上の活性化エネルギーを求めると、約 0.3eV であつて初期の段階では電子伝導が支配的であるが、280°C を越えるとこの値は約 1.0eV となりイオン伝導が行なわれると推論される。

従つて、異物質が存在するときには、境界層に於いて接触反応を行ない、塩素酸カリは見掛上の分解温度よりも低い温度で活性に富んだ反応を行なうことを示唆した。

雷汞—塩素酸カリ混合物は、熱分解反応では発熱反応の開始及び爆発を生起する温度は、雷汞単独よりも僅かに高温となるが、DDNP、テトラセンに塩素酸カリを添加する場合には、熱分解反応の生起は低温に移行する。

即ち、DDNP、テトラセンは塩素酸カリと低温に於いて反応し、分解生成物も塩素酸カリと反応し易いことが示唆される。

雷汞は初期の過程では、雷汞の分解によって生成する熱によって、塩素酸カリの反応性を高め、酸化反応を行なうと見なされ、反応生起については塩素酸カリは熱的な意味でマイナスの効果を果たすものと考えられる。

このことは、至完爆距離の測定からもうかがわれ、DDNP—塩素酸カリの等量混合物は、DDNP 単独のものに比較して短くなるのに対し、雷汞—塩素酸カリ混合物は逆に長くなる。

然し、添装薬を起爆する力は、限界薬量試験からも明らかなように、雷汞単独では殆ど起爆できないが、塩素酸カリ混合物は、0.15g で PETN を起爆できる。

起爆作用には、爆轟の生起の外に熱作用も重要であり、酸化剤は反応生起だけでなく、爆轟反応及び、起爆力にも重要な役割を果たす。

本研究を行なうにあたり指導を賜った、九州工大、吉田教授、長田助教授、旭化成技術部長、東島氏、雷管工場研究係長、鈴木氏、並びに実験に協力された、樋口、野中、首藤氏に対し厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) L. Wöhler, Z. S. S., 6, 253 (1911); Z. Angew. Chem., 24, 1111, 2089 (1911)
- 2) Brit. Pat., 21, 065 (1900)
- 3) C. G. Storm and W. C. Cope, U. S. Bur. Mines, Tech. Paper, Washington, 125, 43, 55, 59 (1916)
- 4) Mellor (Editor), "A Comprehensive Treatise on Inorganic & Theoretical Chemistry, Supplement II." p. 571, Longmans 1956
- 5) 山本祐徳, 浅羽哲郎, 工火誌, 4, 190 (1950)
- 6) 長田英世, *ibid.*, 15, 311 (1954)
- 7) F. E. Brown, J. Am. Chem. Soc., 45, 1343 (1923)
- 8) H. A. Naville, *ibid.*, 45, 2330 (1923)
- 9) F. P. Treadwell and W. T. Hall, "Analytical Chemistry. Vol II." p. 565, 1955
- 10) 河口武夫, "半導体の化学", p. 49, 丸善 1912
- 11) W. Tarmer, J. Chem. Soc., 125, 82 (1924)
- 12) C. E. Otto, J. Am. Chem. Soc., 46, 272 (1924)
- 13) A. Glasner, *ibid.*, 74, 2464 (1952)
- 14) 野村羊穂, 飛沢品太郎, 工火誌, 22, 89(1961)
- 15) Slater, "Introduction to Solid," McGraw-Hill 1939
- 16) C. Kittel, 邦訳, 宇野外, "固体物理学入門" 丸善 1958
- 17) W. E. Garner, "Chemistry of the Solid State," Butterworth 1955
- 18) Azaroff, "Introduction to Solid," McGraw-Hill 1960
- 19) 高石哲男, 化学, 11, 610 (1956)
- 20) F. P. Bowden and A. D. Yoffe, "Initiation and Growth of Explosion in Liquid and Solid," Butterworth, 1955
- 21) K. K. Andreev, Doklady Akad. Nauk, S. S. S. R., 29, 469 (1940); Zhur. Priklad. Khim., 17, 533 (1944)
- 22) G. B. Kistiakowsky, Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena." The Waryland, 1949
- 23) J. Taylor, "Detonation in Condensed Explosives." Oxford Univ. Press, London, 1952
- 24) H. Eyring et al, Chem. Rev., 45, 69 (1949)
- 25) C. Huggett, "Combustion Process." Princeton Univ. Press, New Jersey, 1956

Behaviours of Primary Explosives III.

"Thermal Decompositions and Initiations of Primary Explosives-Potassium Chlorate."

Kazumoto Yamamoto*

This report relates to the studies carried out pertaining to the initiations of primary explosives-potassium chlorate initiating com-

positions.

When potassium chlorate alone is subjected to thermal decomposition, it melts at 340°C,

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⁾²⁾、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い³⁾。

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 Pauling⁴⁾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、 $^- : \ddot{N} = N^+ = \ddot{N} : ^-$ 、 $^- : \ddot{N} - N^+ \equiv N :$ 、 $:\ddot{N} \equiv N^+ - \ddot{N} : ^-$ 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、Fajan⁵⁾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、夫々異つ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) 北九州市戸畑区中原