

Electro-motive Force Observed in Explosive Shock Waves

by Kazumi Tanaka

When the Langmuir probe method is applied to the ionized gas in explosive shock waves, some unknown effects disturb the measurement especially in the region of lower applied voltage. Investigating the effects, the author found a kind of electro-motive force appeared on a probe set in the path of the shock waves. He could see the electric current through a load resistance connected between two electrodes of the probe, which were set few millimeters apart in the direction of the shock wave propagation. Typical wave form observed on an oscilloscope showed a fast rise up and following exponential decay.

This e. m. f. showed a character of roughly constant current source in the region of 75 to 700Ω of load resistance. Because the intensity of the derived current depended on the effective surface area of the probes, it seemed the phenomenon came from the collisions of ionized particles on the probes. The author attempted to explain the observed phenomena with the concept of plasma's potential and its related properties.

コバルト錯塩の爆発性

水島 容 二 郎*

1. はしがき 化合物は案外多数あるのではないと思われる。
 爆発性であるとは思われていないが、実は爆発する コバルト錯塩は分子内にニトロ基、硝酸基、過塩素

Table 1 Typical complex salts of cobalt and chromium

Formula	Decomposition product	Molecular weight	Specific volume 1/100g	Oxygen balance g/100g
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	$\text{CoO} + 9\text{N} + 8\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	346	87.5	- 4.62
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$	$\text{CoO} + 6\text{N} + 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{O} + 3\text{Cl}$	459	70.8	6.98*
$[\text{Coen}_3](\text{ClO}_4)_3$	$\text{CoO} + 6\text{N} + 11\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl} + 6\text{C} + \text{H}_2$	537	68.8	-38.7*
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{ONO}_2)](\text{NO}_3)_2$	$\text{CoO} + 8\text{N} + 7\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2$	330	83.2	7.27
$[\text{Coen}_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$	$\text{CoO} + 7\text{N} + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2 + 4\text{C}$	316	81.6	-55.7
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$	$\text{CoO} + 7\text{N} + 6\text{H}_2\text{O}$	280	76.0	0.0
$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	$\text{CoO} + 7\text{N} + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}$	294	72.4	10.9
$\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$	$\text{CoO} + 6\text{N} + 4.5\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{O}$	247	70.4	3.24
$\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3$	$\text{CoO} + 6\text{N} + 4.5\text{H}_2\text{O} + 3.5\text{O}$	295	70.3	19.0
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	$\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_3 + 9\text{N} + 7.5\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}$	340	89.0	- 7.06
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$	$\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{N} + 9\text{H}_2\text{O} + 1.5\text{O} + 3\text{Cl}$	453	70.4	5.30*
$[\text{Cren}_3](\text{NO}_3)_3$	$\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_3 + 9\text{N} + 7.5\text{H}_2\text{O} + 9\text{H} + 6\text{C}$	418	88.4	-63.2
$[\text{Cren}_3](\text{ClO}_4)_3$	$\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{N} + 10.5\text{H}_2\text{O} + 3\text{H} + 3\text{Cl} + 6\text{C}$	531	69.6	-40.7*
$[(\text{NH}_3)_5\text{-Co-O}_2\text{-Co-(NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$	$2\text{CoO} + 15\text{N} + 15\text{H}_2\text{O}$	628	80.2	0.0
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_4]\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CoO} + 7\text{N} + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}$	312	75.5	10.3
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6](\text{NH}_4)_3$	$\text{CoO} + 9\text{N} + 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}$	388	75.0	20.6

(*) Oxidizability of free chlorine is neglected.

昭和42年8月10日受理
 * 東京工業試験所第7部

酸基、アミノ基、アンモニヤ基を含み得るから、適当な組成の錯塩は爆発性を示しても不思議ではない。筆者は20年以前この種の錯塩を合成して以来、その爆発性を検したいと思っていたが、今回その機を得た。

コバルト錯塩は合成容易で、多くの種類¹⁾が知られている。

その中でも爆発性があつても不自然でないものを Table 1 に示す。その中で酸素価の正なるものは被酸化剤と混合することにより発熱量を増加させることができる。

2. 実験

Table 1 中トリニトロリアンミンコバルト $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_2)_3$ を試料に選んだ。その理由は組成が完全酸化に近い点と、合成容易の点である。

2.1 合成

文献¹⁾に従つて90部の塩化コバルト6水塩を250部の水に溶解する。これを100部の塩化アンモニウムと135部の亜硝酸ナトリウムを750部の水に溶かした溶液と500部の20%アンモニヤ水との混合液に加える。空気を数時間激しく通じてかきまぜ、かつ酸化すると暗褐色となり、さらに長時間継続すると黄色の結晶が析出するので、汙別乾燥する。

得た結晶は黄色の軽い粉末で吸湿性はなく、水に幾分溶けて無味の黄色液を作る。

純度は測定しなかつたが、合成を繰返す毎に色相の異なつたものが得られ、後述の鉄管試験で起爆される感度の変動するように見えたので、純度は極めてよいとは言えない。

2.2 熱分解

本試料を急速に加熱するに融解も発火もすることなく分解する。数 mg をとりアルミ平箱に密封し Parkin-

Elmer 社製 DSC-1B 型示差熱量計にかけ、Fig. 1 の曲線を得た。立ち上りの温度は 250°C 、ただし温度上昇率は 8°C である。

文献²⁾にある各種薬の示差熱曲線の立ち上りはピクリン酸 200°C 、TNT 200°C 、テトリル 170°C 、ヘキソゲン 280°C 等である。

2.3 燃焼熱

試料約 1g をベルテローマラー型熱量計に入れ、常法により燃焼熱を測定し、3回の平均値として 252.7 kcal/mol を得た。ポンプ内に極少量の赤色水溶液と不溶性灰色残渣を残した。この溶液は殆んど中性であつた。赤色溶質は硝酸コバルトと推測される。残渣は色と不溶性の点より CoO と推測される。

硝酸コバルトの生成を無視し、Table 1 中の式のように分解するとして、本錯塩の生成熱は 109 kcal/mol と計算れる。ただし CoO と H_2O の生成熱は文献³⁾によつた。この熱量は一般爆薬の値と大差がない。

2.4 落錘感度

JIS K 4810 に従つて 5 kg の落錘で試料に衝撃も加えて発火の生否を検した。試料は JIS 法でなく Fig. 2 の黄銅製カップに入れ鋼柱で押えた。結果は Table 2 に示す。

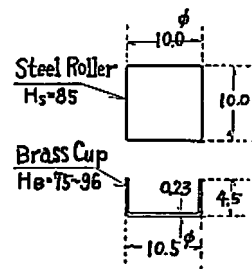


Fig. 2 Sample holder in fall hammer test

Table 2 Fall Hammer Test (5 kg)

Height (cm)	50	30	20
No. of fired / No. of test	2/2	2/6	0/6

2.5 弾動臼砲値

JIS K 4810 に従い 10 g の試料を薄葉紙包とし電気雷管を付し測定した。雷管1発のときフレ角は $5^\circ 56'$ 、2発同時使用のときは $10' 38'$ であつた。起爆される感度は通常の爆薬より鈍感なことを示している。TNT を基準とすると1発使用のときは 14%、2発のときは 46% の威力である。3発以上の同時使用は試みなかつた。発生する煙は濃い白煙である。

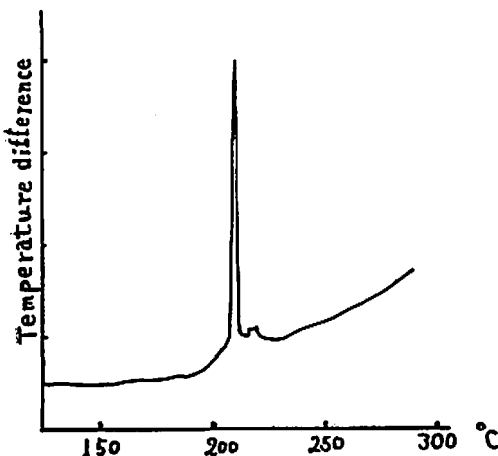


Fig. 1 DTA-curve of $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_2)_3$

2. 6 鉄管試験

外径 25mm, 肉厚 3mm, 長さ 200mm の鋼管に試料を装填密度 0.7 に充填し, 電気雷管 1 発を端部に付し, 起爆するに定爆した。数回試みるに同様であつた。回収破片の一例を写真に示す。この場合鋼管側面に穿孔し導爆線を付するに常に爆発した。

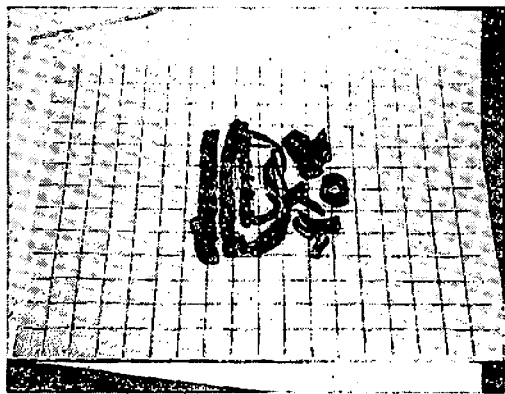


Photo. Fragments of steel pipe in which the sample was exploded. Line interval of graticule is 3cm.

外径 35mm, 内径 27.5mm の硬質塩化ビニル管に充填し ($d=0.53$), 両端面をボール紙で閉じた容器では全く爆発しない。

4. むすび

供試のコバルト錯塩は一応爆発性を有することが明らかになつた。この錯塩のように分子内に, また混合物として酸化性, 被酸化性成分を含み得るものは多数あるが, これらについて爆発性を予想しても差支えない。しかし感度については必ずしも鋭感とは言えないので, 取扱危険とは断定できない。多くの場合は實際上危険性なしとしてよいのであろうが, 個個についての検討は必要であらう。

本実験に供した錯塩は特に危険とは思えないが, 爆薬成分として利用可能かも知れない。

コバルト以外の転移金属も同様な錯塩も作り得るので, 爆発性のある塩の可能性もある。またこれらの錯塩は特殊の重金属原子を含んでいるために爆薬理論上にも興味がある。

文 献

- 1) 小竹無二雄: 実験化学講座 11 錯塩化学, (昭31) 丸善
- 2) G. Krien: Explosivstoffe 13, 205 (1965)
- 3) J. Taylor: Detonation in Condensed Explosives, p.42 (1952) Oxford Clarendon Press.
International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, Vol. 5, p. 191 (1933)

Explosibility of a Cobalt Complex Salt

by Y. Mizushima

Cobalt complex salts which have nitro-groups and combustible bases in their molecules have a possibility of explosion.

Among those trinitrotriamminecobalt was tested as follows:

- 1) It is yellowish powder and a little soluble in water.
- 2) The DTA curve indicates the decomposition temperature is about 205°C.
- 3) The heat of formation is estimated as 109 kcal/mol from calorimetry.
- 4) The fall hammer test gives about the same sensitivity value as those of ordinary explosives.
- 5) The ballistic mortar value is 46% of that of TNT.
- 6) The initiation of the sample in a steel tube by a No.6 detonator is successful, while that in a hard polyvinyl chloride tube was failed.

Though this salt does not seem to be so dangerous as ordinary explosives, it should generally be remarked that there is a possibility of unexpected explosion hazard of substances which are not considered as explosive agents.