

## 液体爆薬 (第1報)

### トリニトロエタノールのオルトエステルの ニトロパラフィン溶液

椎野和夫・\*藤原修三\*・日下部正夫\*

トリニトロエタノールのオルトエステルを液状ニトロパラフィンに溶解したものの爆性を検討した。

トリス 2,2,2-トリニトロエチルオルトホーマート (TNEOF) 及びテトラキス 2,2,2-トリニトロエチルオルトカーボネート (TNEOC) のようなトリニトロエタノールのオルトエステルは、塩化第二鉄の存在下に、トリニトロエタノールをクロロホルムあるいは四塩化炭素と反応させて調製した。

これら化合物はニトロメタンやニトロエタンのようなニトロパラフィンに極めてよく溶解し、その溶液は取扱いが安全でしかも強力な爆薬である。

5kg のハンマーを 50 cm の高さから落して衝撃を加えても爆発しない。

これら溶液の密度と爆速のデータを次に示す。

組成 (%)	密度 (g/cc)	爆速 (m/sec)
TNEOF 50 NM 50	1,356	7,075
TNEOF 66.7 NM 33.3	1,416	7,357
TNEOF 77.1 NM 22.9	1,533	7,575
TNEOF 66.7 NE 33.3	1,406	7,067
TNEOF 77.0 NE 23.0	1,496	7,440
TNEOC 69.7 NM 30.3	1,480	7,350
TNEOC 66.1 NE 33.9	1,433	7,098

NM: ニトロメタン

NE: ニトロエタン

#### 1. 緒言

現在実用になっている爆薬には、固体、粉状、膠質状あるいはスラリー状と、いろいろな形態のものがあるが、均質の純液体爆薬は殆んど見当たらない。爆薬が液状であるということは、用途によっては他の形状のものよりも極めて有利であると考えられるにも拘らず、液体爆薬が殆んど使用されていないのは、結局安

定性、感度、爆力あるいはその他の諸性質の優れたものが従来見出されなかったからであると思われる。即ち、かなり以前から液状の爆薬としていろいろのものが提案されて来てはいるが、それらは概して取扱いが容易でないものが多く、産業用爆薬としては不適当なものであった。周知のようにニトログリセリンは、最初は液状のまま使用されたと言われる。しかしこれは危険で使いものにならないことが、やがて判った結果、現在のように膠質にして鈍性化することが考えら

昭和49年1月22日受理

\* 平塚市新宿 85 東京工業試験所第7部

れたわけである。これ以外にも液体の爆発性化合物は、いろいろあるが、やはり、そのまま実用できると思われるものは見当たらない。そこで適当な酸化剤と可燃剤を混合したタイプの液体爆薬が、これまでにいくつか提案された。例えば二硫化炭素、ニトロベンゼンあるいはパラフィン系炭化水素のような液状可燃剤に、酸化剤として二酸化窒素を溶解させたものとか、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、ジニトロトルエン、TNT あるいはアセトニトリルなどを酸化剤である硝酸に溶解したもの、またテトラニトロメタンを酸化剤とし、これにトルエンのような可燃剤を混合したものなど、多成分系の液体爆薬がある。しかしこれら液体爆薬は、いずれも酸化剤として揮発性、発煙性、悪臭、腐食性あるいは毒性などの強い物質を使用しており、その取扱いはかなり厄介で、産業用爆薬として適当なものとは考えられない。

そこで著者らは、上記のような欠点の少ない、安定で取り扱いやすい液体爆薬を得ることを目的として研究を行った。単一化合物で液体爆薬として適当なものを見出すことは、やはり極めて困難であろうと考えられたので、まず酸化剤と可燃剤の混合物について検討することにした。

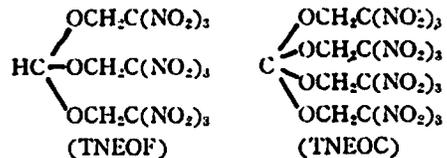
ところで酸化剤と可燃剤を混合して均質な液体とするには、両者共に混合可能な液体であるか、どちらか一方が液体で、他方がこの液体に可溶性の固体であるか、また両者共に固体であっても、少量の適当な溶剤を使用することによって液状混合物とすることが可能な場合などが考えられる。従来提案された液体爆薬を見ると、概して酸化剤として液体を、可燃剤として液体または固体の有機物を使用したものが多い。だが液体の酸化剤には前記したように取扱いにくいものが多いので、取扱い容易な液体爆薬を得るには、酸化剤は固体が良いと考えられる。固体酸化剤には安定で取扱いやすいものが多くある。例えば無機の硝酸塩、塩素酸塩あるいは過塩素酸塩などである。しかし可燃剤が液状の有機化合物である場合、これら無機塩は殆んどそれに溶解しないので使用できない。それで有機液体に溶解しやすく、有効酸素量の多い安定な固体有機化合物と、これを溶解するに適当な可燃剤の組合せを検討した。

その結果トリニトロエタノール（以下 TNE と略記）のオルトエステルが有効酸素量も多く、安定度も良好で、結晶比重が高い上に、有機液体に対する溶解度が大で、酸化剤として適当な化合物であり、一方の可燃剤としては、ニトロメタンあるいはニトロエタンのような低級ニトロパラフィンが上記 TNE のエステルを大量に溶解し、極めて優秀な液体爆薬を作ること

が認められた。この TNE のオルトエステル—液状ニトロパラフィン混合物は、爆性その他の諸性質の面で、ほぼ所期の目的にそう液体爆薬であった。

## 2. トリニトロエタノール誘導体の合成と性質

本実験で酸化剤として使用した TNE の誘導体は、トリストリニトロエチルオルトホーマート（以下 TNEOF と略記）及びテトラキストリニトロエチルオルトカーボネート（以下 TNEOC と略記）の 2 種である。これらは下記のような化合物で、それぞれ 1 分子中に TNEOF はニトロ基 9 個、また TNEOC は 12 個を有し、有効酸素量の極めて多いものである。



### 2-1 合成法

TNEOF 及び TNEOC の合成は、無水塩化第二鉄を触媒とし、TNE とクロロホルムまたは四塩化炭素を反応させる方法<sup>1)</sup>によった。



よく乾燥した TNE 20g とクロロホルム 45ml、無水塩化第二鉄 4g を逆流冷却器をつけた 100ml のフラスコにとり、湯煎上で 120hr、静かに沸騰させる。反応混合物は冷却して 500 ml のエーテルに注入し、分液ロートに移し水で数回洗う。エーテル溶液を減圧で濃縮すると粗 TNEOF が 15g 得られる。TNE に対し収率 74% である。ベンゼンとヘキサンの混合物で再結晶すると、mp. 128°C の無色の結晶となる。

同様に TNE 20g と四塩化炭素 50ml、無水塩化第二鉄 2g を 24hr 反応させ、冷却後過剰の四塩化炭素を除き、残渣を減圧で乾燥したのち、冷たい稀塩酸約 100 ml 中に少量ずつ加えてかきまぜ、塩化第二鉄を溶かし去ると、やや褐色を帯びた粗 TNEOC が 18g 得られる。TNE に対し収率 89% である。クロロホルムで再結晶すると、mp 161°C の無色の結晶となる。

いずれの場合も水分の存在が、目的物の収量を低下させるので、原料の乾燥、反応中の防湿に注意する必要がある。

### 2-2 性質

#### 2-2-1 一般的性質

TNEOF 及び TNEOC の主な性質を Table 1 に示した。またそれぞれの赤外線吸収スペクトルを Fig. 1

Table 1 Properties of TNEOF and TNEOC

	TNEOF	TNEOC
Formula	$\text{HC}(\text{OCH}_2)_3\text{C}(\text{NO}_2)_3$	$\text{C}(\text{OCH}_2)_4\text{C}(\text{NO}_2)_3$
Molecular weight	552.2	732.4
Melting point, °C	128	161
Crystal density	1.80	18.4
Heat of combustion, cal/g	1,409	1,327
Heat of formation, cal/g	217	206
Oxygen balance, g	+0.10	+0.13

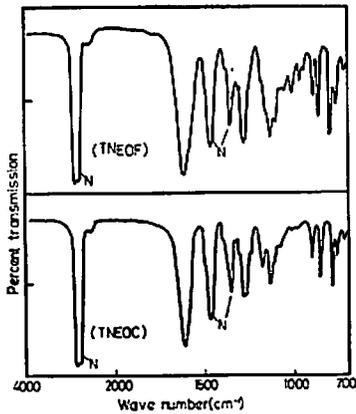


Fig. 1 Infrared spectra of TNEOF and TNEOC

に示した。図中Nはヌジョールによる吸収である。両者の吸収スペクトルは酷似しており、NO<sub>2</sub>による吸収のピークは、非対称伸縮によるものが1,600 cm<sup>-1</sup>と、対称伸縮によるものが1,300 cm<sup>-1</sup>あたりに見られる。1個の炭素原子にニトロ基が1個しか結合していないニトロ化合物にくらべると、非対称伸縮による吸収は高波数側に、また対称伸縮による吸収は低波数側に、かなりずれている。

いずれも化学的に安定な物質で、空气中に放置した場合長期間変質は認められない。吸湿性は無く、水に不溶で水と加熱しても分解せず、酸にも安定である。即ち稀塩酸や稀硫酸とはあたたためても分解しない。しかし水酸化ナトリウムの水溶液と加熱すると、ゆっくり分解して液は黄色となり、ホルマリン臭を発する。ただし TNEOC の方は常温では、アルカリにも分解されない。

各種の有機溶剤に対する溶解度を Table 2 に示した。

アセトンやメチルエチルケトンのようなケトン類に非常によく溶け、またニトロメタンやニトロエタンのような液状のニトロパラフィンに大量に溶解する。概

Table 2 Solubility of TNEOF and TNEOC in organic solvents

Solvent	(g in 100g of solvent)			
	TNEOF		TNEOC	
	Solubility	Specific gravity at 20°C	Solubility	Specific gravity at 30°C
n-Hexan	0.06	0.6709	0.01	0.9708
Benzene	22.06	0.9604	0.90	0.8828
Ethyl ether	70.30	0.9496	4.58	0.7232
Methanol	142.11	1.1588	57.30	0.9930
Ethanol	66.69	1.0134	18.44	0.8624
Chloroform	0.44	1.4900	0.03	1.4886
Carbon tetrachloride	0.22	1.5885	0.43	1.5958
Acetone	389.56	1.3954	384.27	1.4124
Methyl ethyl ketone	437.70	1.4078	320.45	1.3689
Nitromethane	336.31	1.5325	229.90	1.4795
Nitroethane	335.70	1.4958	195.02	1.4325

して TNEOF の方が TNEOC よりも溶解度は大きい。なお Table 2 には各溶剤の飽和溶液の密度も併記したが、ニトロメタン溶液の場合溶解量が多いこと、ニトロメタン自体1を超える比重を持っているので、飽和溶液の密度も、TNEOF で 1.53、TNEOC で 1.48 程度あり、これは爆薬としても有利な点となっている。

#### 2-2-2 火薬学的性質

TNEOF 及び TNEOC ともに分子中に多数のニトロ基を持ち、その酸素バランスを計算してみると、それぞれ前者が +0.10/g、後者が +0.13/g である。有機化合物でこのように酸素量が多く、しかも安定で取扱いやすいものは意外に少なく、酸化剤として興味深いものである。しかし分子中に C や H など可燃成分も含まれているので、これらは単独でも爆発性を持つことは当然考えられる。そこで一通り感度その他火薬としての性質を調べてみた。

衝撃感度は 5kg の落錘試験機により JIS 規格に従って測定したが、TNEOC は、かなり鋭敏で、その 1/6 爆点が 5~10 cm、即ち等級で 2 級、TNEOF が 1/6 爆点が 10~15 cm で 3 級であった。従って取扱いには PETN 並みの注意が必要であろう。鈍性化するには少量のパラフィンを加えると良い。例えば固形パラフィンを石油エーテルに少量溶かして TNEOC の粉末を加え、かきまぜながら溶剤を飛ばすようにして 2.5% のパラフィンを添加したものは、1/6 爆点が 10~15 cm となり、5% パラフィンを添加したものは 20~25 cm となる。

摩擦感度は TNEOF 及び TNEOC 共に BAM の

試験機では、爆発率 1/6 の荷重が 12 kg であるが、これも少量のパラフィンの添加により鈍化される。

注意しなければならないことは、アルミニウム粉のような金属粉を直接混合することで、このような混合物は、衝撃及び摩擦に対し極めて鋭感となり、その危険性は雷求のような起爆並みである。

発火点は TNEOF が 229°C、TNEOC が 238°C であるが、ゆっくり加熱した場合は TNEOF は 128°C で融解し 190°C 付近から発熱分解を始める。TNEOC の方は 161°C で融解し、分解は 200°C 付近から起る。

爆発熱及びガス量は、TNEOF が 1,509 cal/g、682 cc/g で TNEOC が 1,387 cal/g、691 cc/g であった。これはボンプの内容積 300 ml の小型の熱量計を使い、鉛アザイドを起爆に用い、試料約 1.5 g で測定した値である。

TNEOF 及び TNEOC ともに 6 号雷管で容易に起爆され、このまま爆薬として使えないことも無いが、前記したようにパラフィンを加え、あるいは TNT のような鈍感な爆薬を添加して鈍化したものは、熱量、ガス量ともに大となり、爆薬としてすぐれたものである。

### 3. TNEOF 及び TNEOC のニトロパラフィン溶液

TNEOF 及び TNEOC は前記のように単独でも爆発性があるが、過剰の酸素を含む物質であるから、これらに適当な可燃剤を加えてやることによって優秀な爆薬が得られる。TNEOC の方は有機溶剤に対する溶解度が TNEOF に比べてやや小さく、このものはパラフィンや適当なプラスチックあるいは TNT といった固体可燃剤や鈍感な爆薬と混合して、固体あるいは粉状の爆薬、またはロケット推進薬の原料などに適したものであると思われる。TNEOF の方は、有機溶剤によく溶けるので、液体爆薬の製造に向いているであろう。そこで、ここでは TNEOF のニトロパラフィン溶液に重点を置いて諸性質を検討した。

#### 3-1 ニトロパラフィン溶液の調製

溶液の調製は TNEOF あるいは TNEOC を小型の三角フラスコに秤取し、これにニトロメタンあるいはニトロエタンを加えてコルク栓をし、時々振って溶解するだけである。TNEOC は結晶のうちは前記のように、かなり鋭感な物質であるが、ニトロパラフィンを加えてしまえば、後述するように非常に鈍感なものとなるので、取扱いは容易である。

なお、使用したニトロメタン及びニトロエタンは市販品を脱水、蒸留して精製したもので、これらの主な性質<sup>2)</sup>を Table 3 に示した。

ニトロメタンは条件によっては爆発することが知ら

Table 3 Properties of nitroparaffines

	Nitromethane	Nitroethane
Formula	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
Molecular weight	61.04	75.07
Melting point (°C)	-29	-90
Boiling point (°C)	101	114
Specific gravity (20°C)	1,139	1,052
Vapor pressure (mmHg, at 20°C)	27.8	15.6
Flash point (°C)	44	41
Lower explosion limit (vol. %)	7.3	4.0
Solubility (g/100g water)	9.5	4.5
Oxygen balance (g/lg)	-0.39	-0.96

れているが、ニトロエタンはまず爆発性は無いと考えてよい。しかしニトロメタンが爆発性を持っているといっても、5 kg の落錘試験機で落高 60 cm で爆発しないので、衝撃には極めて鈍感であると言える。従って取扱い上注意すべきことは、一般の有機溶剤と同様に火気による引火とか毒性であろう。ただし許容濃度表<sup>3)</sup>で見ると、その毒性は弱い部類に入るものと思われる。

#### 3-2 溶液の比重と粘度

TNEOF は Table 2 に示したように 20°C でニトロメタン 100 g に 336 g 溶解するが、温度と溶解度の関係を示すと Fig. 2 のようになり、30°C では 413

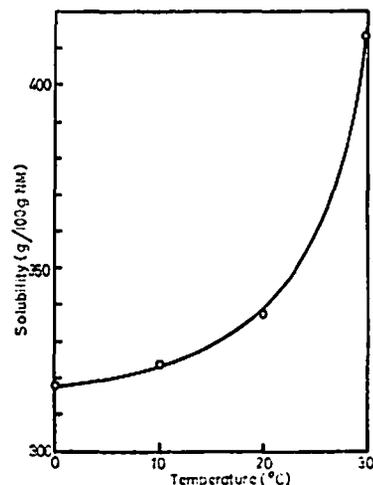


Fig. 2 Solubility of TNEOF in nitromethane

g も溶解するようになる。

TNEOF のニトロメタン及びニトロエタン溶液の 20°C における濃度と比重の関係は Fig. 3 のようにな

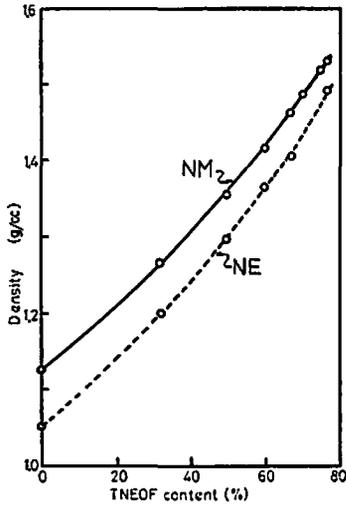


Fig. 3 Relation between TNEOF content and density

る。

当然高濃度の溶液ほど高比重となるが、飽和溶液の組成と比重は、ニトロメタン溶液で、TNEOF 77.08%，ニトロメタン 22.92%，比重 1.5325，またニトロエタン溶液で TNEOF 77.05%，ニトロエタン 22.95%，比重 1.4958 である。

TNEOC はニトロパラフィンに対する溶解度がやや小さいので、飽和溶液の組成は、ニトロメタン溶液では TNEOC 69.71%，ニトロメタン 30.29%，比重 1.4795，またニトロエタン溶液では、TNEOC 66.10%，ニトロエタン 33.90%，比重 1.4325 となり、比重が TNEOF 溶液にくらべるとかなり低くなっている。

TNEOF のニトロメタン溶液の濃度と粘度の関係は、Fig. 4 のように高濃度になるに従い粘度は急に増す。Fig. 5 には、TNEOF 63.8% 溶液の粘度と温度の関係を示した。

### 3-3 溶液の爆速

TNEOF 及び TNEO のニトロパラフィン溶液の爆性として、まず各種組成のものについて爆速を測定した。内径 9mm の鉄管を容器とし、イオンギャップ法により測定したが、一部は内径 4~10mm の硬質ガラス管に入れ、ドラムカメラを用い流し写真法により測定した。ニトロメタンあるいはニトロエタン単独、また TNEOF あるいは TNEOC のこれら溶剤の低濃度溶液は、6号雷管では起爆しにくいので、起爆にはすべて SP 35 (PETN を主成分とするプラスチック状爆薬) をプースターとして使用した。ただしニトロエタン溶液では低濃度のもは、このようにし

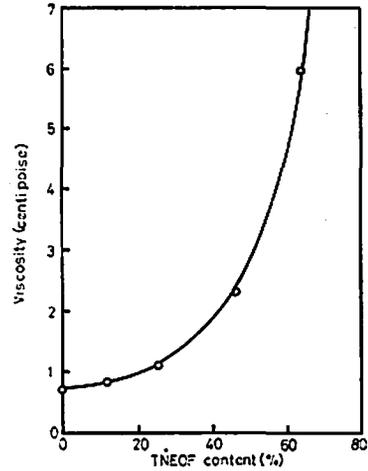


Fig. 4 Relation between TNEOF content and viscosity

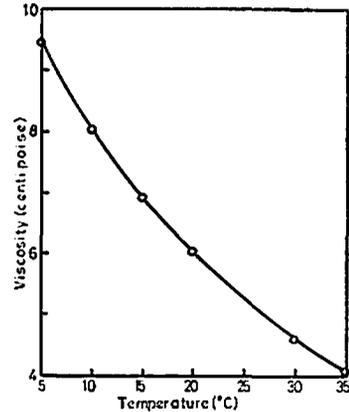


Fig. 5 Relation between temperature and viscosity

ても起爆できなかった。

Fig. 6 には TNEOF のニトロメタン及びニトロエタン溶液の爆速を示した。純ニトロメタンの爆速が 6,250 m/sec であるが、これに TNEOF を溶解すると、溶解量に比例して爆速は、ほぼ直線的に大となり、飽和溶液、即ち TNEOF 約 77% を含むもので 7,575 m/sec と、NG 並みの爆速を示すようになる。

ニトロエタン溶液では TNEOF が 40% のものでは内径 9mm の鉄管では伝爆せず、50% のものは、プースターを使えば完爆した。この際の爆速は 6,575 m/sec で、それ以上高濃度のもは、やはり濃度と爆速は、ほぼ直線的な関係にあり、飽和溶液即ち TNEOF 約 77% を含むもので、7,440 m/sec であった。

溶液の酸素バランスの計算値は、TNEOF の飽和溶液でニトロメタンの場合-0.01 ニトロメタンの場

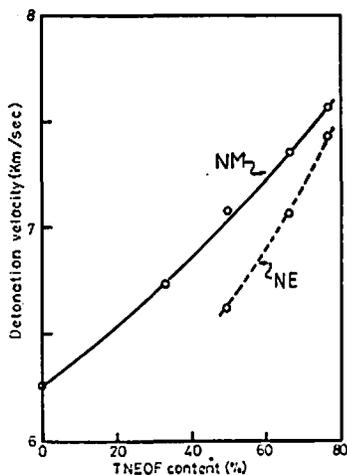


Fig. 6 Relation between TNEOF content and detonation velocity

合-0.14 となる。

次に溶液の比重と爆速の関係を示すと Fig. 7 のようになる。

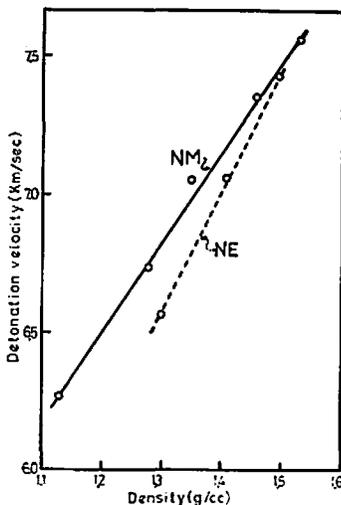


Fig. 7 Relation between density and detonation velocity

液の比重が高くなると爆速は、ほぼ直線的に増す。同一比重のニトロメタン溶液とニトロエタン溶液を比べると、ニトロメタン溶液の方が高爆速であるが、ニトロエタン溶液の方が傾斜が大であるので、高比重のところでは両者の爆速の差は小さくなる。

以上 TNEOF のニトロパラフィン溶液の爆速について記したが、TNEOC を使用した場合は、ニトロパラフィンに対する溶解度が小さいため、あまり高濃度の溶液が得られず、従って爆速も TNEOF の場合ほ

ど高いものは得られない。TNEOC の 20% に於けるニトロメタンの飽和溶液、即ち濃度 69.7% の溶液は、比重 1.4795 で、その爆速は 7,350 m/sec、またニトロエタンの飽和溶液、即ち濃度 66.1% の溶液は、比重 1.4325 で、爆速は 7,098 m/sec であった。

#### 3-4 その他の性質

衝撃感度を 5 kg の落槌試験機で測定したところ、TNEOF 及び TNEOC のそれぞれニトロメタン及びニトロエタン溶液は、すべての濃度のものについて落高 50 cm で爆発率は 0/6 であった。前記したように TNEOF 及び TNEOC は単独では、かなり鋭感な物質であるが、これをニトロパラフィンに溶解すると、77% 程度の高濃度の溶液でもこのように衝撃に対し鈍感となる。従ってこのような溶液としてしまえば取扱いは極めて容易となる。

次に溶液の安定性であるが、これは極めて良いと考えられる。ガラス容器に密封した溶液は、室温で 6 ヶ月、あるいは 60°C で 5 日間放置しても液が着色したり、分解する様子は全く認められず、爆性にも変化は無いことが確認された。

このほか液体爆薬にありがちな悪臭や発煙性などの問題は、この場合皆無である。毒性の点は一応ニトロパラフィンのそれを考慮に入れる必要があるが、前記したように、それは強いものとは考えられず、従来の各種液体爆薬に比較すれば、問題にならぬくらい少ないと思われる。揮発性は、当然考える必要があるが、ニトロメタンやニトロエタン単独の場合に比べると、TNEOF や TNEOC が多量に溶解しているために溶液の揮発性は、かなり減少している。いずれにしても、アルコールやベンゼンのような溶剤の揮発性と比べれば格段に揮発性が小さくなっているの、取扱い上の重要な問題点とはならないと考えられる。

#### 4. 考 察

TNEOF あるいは TNEOC のニトロメタン及びニトロエタン溶液の諸性質を述べたが、これを液体爆薬としての観点から見ると、従来の液体爆薬が持っていた各種の欠点を殆んど取り除いた性能優秀なものであると思う。長所として考えられる性質は、衝撃に対して極めて鈍感であること、化学的に安定で貯蔵性が良いこと、揮発性が少く悪臭ないし刺激臭が皆無で、毒性も殆んど問題にならないくらい弱いと思われること、一方爆速は 7,600 m/sec 近くまで、しかも配合比を変えることによって、かなり精密に希望する爆速のものが得られること、また液の比重が 1.5 以上あり、従って NG に匹敵する高猛度の爆薬であること等である。また限界薬径が小さいことも特徴である。即ちニトロメタンの限界薬径が常温で、ガラス管の場合

20mm程度、真ちゅう管の場合 6mm、程度であることが知られているし、ニトロエタンは通常の条件では伝爆しない。しかし TNEOF や TNEOC を溶解すると、ニトロメタン溶液の場合は、4mm のガラス管でも完爆しているの、限界薬径は一応ガラス管で 4mm 以下とすることができる。ニトロエタン溶液でも TNEOF の濃度が 50% 以上のものは、内径 9mm の鉄管で伝爆しているの、限界薬径はやはり非常に小さくなっていると言える。更にこの液体爆薬は、従来のものにあり勝ちな LVD が今までのところ全く認められず、爆性のはっきりした取扱いやすい爆薬であると思われる。最近ニトロメタンに鋭感剤としてある種のアミンを加えた液体爆薬が提案されているが、その爆性はここで述べた液体爆薬に比べ、かなり劣っていると思う。

次にこの液体爆薬の短所について考えてみると、その最大のものは価格が高いという点である。原料のニトロメタンやニトロエタンは極端に高いものではないが、主原料の TNEOF あるいは TNEOC など TNE 誘導体が現在のところ安くは製造できそうにないからである。即ち、これらを製造するには、トリニトロメタンを使って、かなり手間のかかる工程を経なければならぬ。それにトリニトロメタン自体が現在のところ殆んど工業的規模で製造されていないもので非常に高い。トリニトロメタンは実験室的には、硝酸と無水酢酸からまずテトラニトロメタンを作り、これを水酸化カリウムで処理してトリニトロメタンのカリウム塩とし、次いで硫酸で分解することにより合成される。勿論このような方法は、工業的には問題にならないので、他の製造法によらなければならない。メタンを直接ニトロ化して高収率で得ることができればよいが、これはかなり困難であろう。最も可能性のある方法は、既にスウェーデンである程度の規模で試みられた水銀触媒の存在下で、アセチレンと硝酸を反応させるものである。原料のアセチレンは天然ガスから製造すれば良いであろう。もしこのような手段でトリニト

ロメタンが大量生産されるようになれば、この液体爆薬もかなり安く得られると思われる。現在では価格の点でとても通常の発破などに大量に使用し得るものではないことは確かである。しかし液体爆薬の特徴が十分活かされるような、また多少高価でも採算が取れるような、特殊な用途はいろいろ考えられるので、この種の液体爆薬の開発も意義があると思うが、今後は更に低価格、高性能の液体爆薬について検討してゆくつもりである。

## 5. 総 括

トリニトロエチルオルトホーメート (TNEOF) あるいはトリニトロエチルオルトカーボネート (TNEOC) は、ニトロメタンまたはエトロエタンのような液状の低級ニトロパラフィンに大量に溶解し、すぐれた性質の液体爆薬となることを認めた。即ち 20°C で TNEOF を飽和したニトロメタン溶液は、比重 1.5325 で、爆速 7,575 m/sec、ニトロエタン溶液は比重 1.4958、爆速 7,440m/sec、また TNEOC を飽和したニトロメタン溶液は比重 1.4795、爆速 7,350m/sec、ニトロエタン溶液は比重 1.4325、爆速 7,089 m/sec である。このように高比重、高爆速故に極めて高強度の爆薬で、限界薬径は小さい。一方衝撃に対しては鈍感で、従来の液体爆薬にありがちな悪臭、発煙性、毒性、腐食性といった問題点が殆んどなく、化学的に安定で貯蔵性にすぐれている。従って取扱いが極めて容易である。欠点と言えば、原料の TNEOF あるいは TNEOC が現在安く製造できないので、爆薬としては高価なものとなり、その用途が限定されることであろう。

## 文 献

- 1) USP 3306939 (1967)
- 2) *Encyclopedia of Chemical Technology* Vol 9 430 (1952)
- 3) ACGIH 有害物質の許容濃度表 (1972), 安全工学, 12, 336 (1973)
- 4) A. Wetterholm: *Tetrahedron* 19, 154 (1963)

## Liquid Explosives (I)

### Solutions of Orthoesters of Trinitroethanol in Nitroparaffines

by K. Shiino\*, S. Fujiwara\* and K. Kusakabe\*

The explosive properties of the solutions of orthoesters of trinitroethanol in liquid nitroparaffines were investigated.

Orthoesters of trinitroethanol such as tris-2,2,2-trinitroethylorthoformate (TNEOF) and tetrakis-2,2,2-trinitroethylorthocarbonate (TNEOC) were prepared by the reaction of 2,2,2-trinitroethanol with chloroform or carbontetrachloride in the presence of ferric chloride.

These two substances are very soluble in nitroparaffines such as nitromethane and nitroethane and the solutions are safe and powerful explosives.

They don't explode under the impact of a 5 kg weight falling 50 cm.

The data on the density and detonation velocity of the solutions are tabulated below:

Composition (%)	Density (g/cc)	Detonation velocity (m/sec)
TNEOF 55.0 NM 50.0	1.356	7,075
TNEOF 66.7 NM 33.3	1.416	7,357
TNEOF 77.1 NM 22.9	1.533	7,575
TNEOF 66.7 NE 33.3	1.406	7,067
TNEOF 77.0 NE 23.0	1.496	7,440
TNEOC 69.7 NM 30.3	1.480	7,350
TNEOC 66.1 NM 33.9	1.433	7,098

NM : Nitromethane

NE : Nitroethane

(National Chemical Laboratory for Industry, Hiratsuka, Kanagawa)