

率は著しく増加し、而も壓搾壓が大なる時程半爆が生じ易いことが判る。

- (3) 圖 1 及び圖 2 から等半爆曲線を描けば圖 3 が得られる。圖に於て壓搾壓の強

さが小さい時は曲線は水平に近いが壓搾壓が大きくなるに従ひ曲線は急激に上昇してゐる。即壓搾壓が強くなれば最小起爆量も次第に増加する譯であつて、爆粉量を相当多量に使つても著しく強壓すれば半爆となる可能性はあることになる。

逆に壓搾壓が小さい場合の曲線は殆んど水平であるので此の範囲では最小起爆量に對する壓搾壓の強さの影響は少いことになるが更に壓搾壓を小さくすれば密度の減少に因る爆粉の爆力が弱くなり、最小起爆量は再び増加する傾向があると思はれるので半爆を生じ易い壓搾壓の強さには限界があるものと想像される。

純粹なる雷汞の結晶に就て

(昭和 23 年 8 月 30 日 受理)

又 木 武 一*

I) 緒 言

雷汞を工業的に生産せる結晶は殆ど灰色にして白色の結晶は少量の塩化物を加へて製造する爲純度悪く実用に供し得ず。こゝに雷汞の製造法を吟味し純度高き雷汞を完成せんとし以下試みたる各種實驗の經過に就き述べんとす。雷汞は水銀の雷酸塩にして純粹なる結晶は後述する如く無色透明なるダイヤモンド型結晶である。結晶型は斜方晶系に属し單一結晶の軸長比は

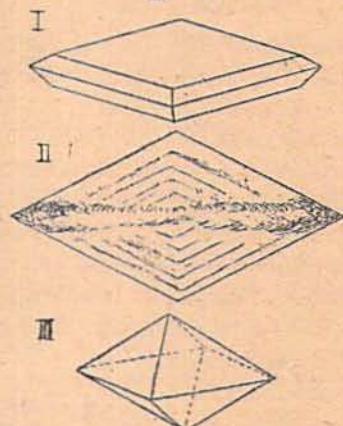
$$a:b:c=0.712:1:1.353$$

にして容積、 440.7 \AA^3 なり。單一結晶は四個の分子より成り、各分子間の距離は 1.927 \AA である。

Frank Douglas Miles (Journal of the chemical society 1931) が Xray spectrometer を用いて求めたる雷汞結晶の模型は圖 1 に示す如く菱形の扁平なる結晶にして八面体結晶への発達途中の狀況を示す。

* 帝國火工品製造株式会社

圖 1



II) 灰色雷汞の製造

従來工業的に製造せる雷汞は扁平なる菱形結晶にして灰色を呈す、この一般製法は水銀 600g を比重 1.4 の硝酸約 6kg に溶解せる硝酸水銀と 95% の酒精約 6 l を原料として使用する。普通 60 l 入りのレトルトに先づ酒精を入れ此の上に約 40°C に加温せる硝酸水銀

を加ふれば、暫時後液は沸騰し初めると共に液面に白煙を生成し次第に其の量を増加しレトルト外に噴出するに至る。反應が終りに近づくに従ひ白煙は次第に NO_2 ガスの赤褐色に變ずる爲、酒精約0.6kgを追加入し反應を充分に行はしめる。發生煙は次第に減少し約15分間にして反應終了し生成せる灰色雷汞は器底に沈殿す。反應温度は最高 94°C なり。尙反應中追加酒精を使用せざる場合には生成結晶の純度は稍々低下す。然るに注入方法を全く逆にして先づ 100°C に加熱せる硝酸水銀をレトルト内に入れ其の上に規定の酒精を注入する方法は反應激しきも同一反應過程を辿り收率、純度、及結晶の色は前者と略同一なれども結晶は小さく前者の約 $1/2$ となる。結晶は小さき程鈍感となるを以て此の製法に依る結晶の方が鈍感にして取扱安全となり有利なり。一般に液温高き程反應激烈にして生成結晶は小さくなる傾向あり。餘り液温低きに過ぎる場合には反應不完全となり純度低く、結晶間に遊離水銀を認むるに至る爲原料の硝酸水銀は加温せねばならぬ。尙酒精中に不純物としてアセトンの如き低沸点化合物を含有する場合には化成反應極めて激烈にして收率悪く且製品の純度低下する傾向あるを以て注意する要あり。

III) 灰色雷汞の精製

工業的に製造せる灰色雷汞を顯微鏡下に擴大せば、圖1(II)に示す如く全形は菱形の薄い結晶なれども内部は層を爲し一様に灰色を呈す。此の灰色を呈する原因を確認する目的を以て先づ雷汞をアムモニア水中に溶解せしに純雷汞部分は容易に溶解すれども尙溶液中に微量の灰色微粉末浮遊す。之を濾過し擴大せば灰黒色の微粉末なり。此の微粉末は反應條件より推定し、水素、酸素、窒素及水銀の化合物なるを以て、以下定性試験に依り其の成分を決定せり。先づ試料はアムモニア水にて充分に洗滌し雷汞を完全に除去したる後水洗せるものを使用せり。試料にクロム酸加里の溶液を加ふれば褐色沈澱物を生成す。之はクロム酸水銀にして更にアムモニア水を加ふれば $2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{Hg}_2\text{CrO}_4$ の黒色沈澱物を生成し、之に沃化加里溶液を加ふれば先づ黄色の沃化第一水銀を生成すれども、光線により次第に水銀と沃化第二水銀とに分解し綠色を帯びるに至る。故に灰黒色微粉末は水銀化合物

なり。元來水銀は銀白色なれども容易に酸化せられて酸化物となり灰黒色の酸化第一水銀を生成するを以て、此の微粉末は酸化第一水銀なりと推定せらる。即ち灰色を呈するは雷汞特有の色には非ずして、酸化第一水銀がコロイド状と爲りて雷汞結晶中に混入し全体として灰色を呈するものなり。

次に灰色雷汞に就き各種再結晶を行い、更に結晶の色を吟味せり。

(1) 温水法

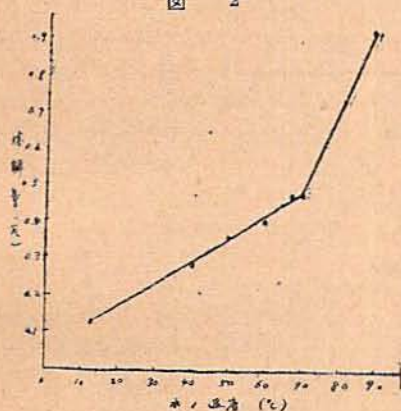
灰色雷汞1gを 12°C 、 40°C 、 50°C 、 60°C 、 70°C 、 90°C の温水200ccに溶解し濾過後濾液を放冷せしめ、雷汞の溶解量、及放冷後の析出物並に濾液に就き調査し表1の成績を得たり。

表 1

水 温	溶 解 量	濾液ノ色	析出物(放冷后)
12°C	0.1096g	無色	ナシ
40	0.2741	無色	白色結晶(微小結晶)
50	0.3509	無色	白色結晶
60	0.4030	無色	白色結晶
70	0.4730	赤黄色	白色結晶+酸化第二水銀
90	0.9063	微赤色	無色透明ナル絹糸狀物質

即ち水温増加するに従ひ溶解量は増加し、 $40\sim 60^\circ\text{C}$ の範囲に於ては図1(III)に示す如き無色透明なるダイヤモンド型の白色結晶を析出す。此の白色結晶は分析の結果純度略100%の純粋なる雷汞にして、結晶は極めて小さく其の大きさは灰色雷汞の約 $1/5$ なれども雷汞と異り八面体の厚味を有する結晶である。水温を増加するに従ひ結晶の大きさは稍増大する傾向あり。濾液は 60°C 迄は總て無色透明なり。 70°C の場合には、雷汞の一部分解する爲上述のダイヤモンド型結晶と共に赤褐色の酸化第二水銀を沈澱す。従て濾液も赤黄色を呈す。尙温水に對する溶解量は圖2に示す如く70%迄は水温と溶解量とは略直線的關係を有すれども、更に温度を上げて 90°C に至れば急激に増加し析出物も様相を變じ結晶質に非ずして纖維質の無色透明なる絹糸狀物質を得る。之を乾燥せばセロファン紙の如き外觀を呈し雷汞と同様チオ硫酸曹達並にアムモニア溶液中に溶解す。乾燥せるものを加熱せば、雷汞より烈しき爆音を立て、爆

図 2



発すれども濕状のものは塊状となりて分解し爆発せず。且粉末X線寫眞を撮れば雷汞と其の干涉輪の位置を異にするを以て、此の絹糸状物質は爆発性を有する雷汞類似の化合物なり。Schischkow に依れば雷汞を熱湯により再結晶して得たる絹糸状物質は1/2の結晶水を有する雷汞、即ち $\text{Hg}(\text{CNO})_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ と假定せり。今上に得たる絹糸状物質に就き雷汞分を測定せるに96.08%にして他を結晶水とすれば Schischkow の研究せるものと一致す。即ち60°C以下にて再結晶せるダイヤモンド型純白色雷汞は無色透明なる事を確認せり。

(2) アムモニア-醋酸法

灰色雷汞 0.5g を2%のアムモニア水に溶解後、各種濃度の醋酸にて中和し雷汞の再結晶を行へり。醋酸の濃度が10%以上の場合には、無色透明なる結晶を沈澱すれども其の形状は不規則なり。5%の場合には、ダイヤモンド型に近き無色透明なる結晶を沈澱す。而るに2%以下の場合には、白色結晶なれども形状は不規則なるを以て、均一なる雷汞の再結晶を行ふに必要な醋酸の濃度は5%が最適なり。故に此の方法にて再結晶せる雷汞も前と同様純度100%に近く無色透明なり。

(3) モノエタノールアミン法

A. Majuch は雷汞並に窒化鉛の溶媒としてモノエタノールアミンを使用せり。このものは無色透明にしてアムモニア類似の刺激臭を有する有毒なる粘性液体なり。液の比重は1.022にして約2倍量の雷汞を溶解すれども、液を稀釋若くは酸性にせば再び雷汞を沈澱す。灰色雷汞をモノエタノールアミンにて再

結晶を行ひしに純度略100%の無色透明なるダイヤモンド型結晶を得たり。

(4) 硝酸エチル法

酒精に硝酸を加へて生成せる硝酸エチル溶液に、灰色雷汞を入れ液温10~20°Cに放置せば、反應遅々なれども1日後には扁平なる灰色雷汞は次第に結晶の厚味を増加し、八面体に近づき結晶は透明となり、灰色は次第に消失す。2日後には完全にダイヤモンド型結晶に變形せり。之は純度略100%の純雷汞なり。即ち扁平なる菱形結晶が八面体の結晶に變形せる事實は雷汞の結晶が各結晶軸に對し一様に發達せる場合、必らず八面体のダイヤモンド型結晶に生長する事を示すものなり。故に工業用雷汞は反應不十分なる爲結晶の生長不規則となり、其の間酸化第一水銀を混入し全体として扁平なる菱形の結晶を生成せるものと推定す。

次に従來塩化物を加へて工業的に製造する白色雷汞は、純度低き爲實用に供し得ず。此の原因を確認するため、先づ原料に少量の塩化物を加へて反應を行ひ、純度94%の白色結晶を得たり。之を充分に洗滌したる后、アムモニア水を加へて溶解し、之に硝酸銀溶液を加へたるに塩化銀の白色沈澱物を得たり。故に此の白色雷汞中には塩化物の含有する事を認む。次にMohr法に従ひ定量せるに1.1%の塩素イオンを析出せり。又此の白色雷汞をアムモニア水に溶解せるに塩化水銀の白色沈澱を生じたり。且結晶は白濁せるを以て塩化物を加へて製造せる雷汞は、不純物として白色の塩化水銀を含有する爲白色を呈すれども純度悪く實用に供し得ず。

以上の結果より純粹なる雷汞は無色透明にしてダイヤモンド型の結晶なれども、工業的灰色雷汞は反應不十分なる結果灰色の酸化第一水銀を混入する爲灰色を呈し、又工業的的白色雷汞は白色の塩化第一水銀を含有する爲白濁する事を確認し得たり。

IV) 純白色雷汞の工業的生産

工業的に製造せる雷汞は反應不十分の爲水銀の酸化物がコロイド状と爲りて雷汞中に混在し純度悪く呈色する事明らかとなりしを以て、先づ反應を完全に行はしめる目的を以て、硝酸量の増加に依り酸化作用を強化し、酒精量を増加せしめて適當なる結晶の發達を行はしめたり。

表 2

水銀量1部=対シ		結 晶 ノ 色	結 晶 型		記 事
硝酸量	酒精量		菱 型	ダイヤモンド型	
10(部)	10(部)	灰 色	100%	—	現行法 沈澱セズ
20	10				
20	20	灰 白 色	100		
25	25	微灰白 色	100		
30	30	白 色	70	30	
30	50	白 色	50	50	
40	70	白 色	30	70	
50	70	白 色	10	90	
50	80	白 色		100	結晶完全
50	100	白 色		100	結晶完全

即ち硝酸量並に酒精量を適当に増加せしめ表2の結晶成績を得たり。此の結果に従へば硝酸量並に酒精量を増加するに従ひ充分なる反応行はれ灰色の雷汞は次第に白色を帯び無色透明なるダイヤモンド型結晶を増加すれども、酒精量に對し硝酸量が多い場合には反応激烈となる。故に純粹なる雷汞を多量に製造する最適條件は水銀使用量1部に對し酒精量80部、硝酸量50部なり。然るに此の方法では硝酸量並に酒精の使用量増加する爲工場経営上極めて不利なるを以て、其の一部を雷汞反應後の母液を以て置換へたる實驗の結果、水銀使用量1部に對し硝酸量10部、酒精量10部の從來と同一原料を使用し、之に多量の母液を加へる事に依り同一ダイヤモンド型の純白色雷汞の生成に成功せしを以て工業的には此の方法が最適と思ふ。

尙食塩の結晶生成に關する、山本氏の實驗(山本健磨, 理研報 10-1 (2591) P. 25)に従へば、極微量の Mn, Pb 等のイオンが溶液中に共存せば、之が結晶の核と爲りて無色透明にして規則正しき結晶を得るとの報告を参照し、雷汞化成の際反應溶液中に Cu, Pb, Mn, Zn, Sn 等の金屬塩及有機物を加へて反應を行はしめたるも、Pb 塩が稍効果を有する外、大なる成果を得る事はざりき。

V) 灰色雷汞と純白色雷汞との比較

從來の灰色雷汞と此の度新しく製造せるダイヤモンド型純白色雷汞との結晶に付、各種試験を行ひ物理的性質並に化学的性質を比較研究せり。

(1) 結 晶 系

兩雷汞は外形を異にし灰色雷汞は扁平なる菱形結晶なれども、純白色雷汞は八面体のダイヤモンド型を呈する小結晶にして結晶の大きさは前者の約1/5なり。今兩雷汞の結晶系を調査する爲デバイシエラー粉末法に依りX線寫眞を撮影せり。其の結果干涉輪の位置は兩雷汞良く一致し、共に斜方晶系に屬し結晶軸の比は

$$a:b:c=0.712:1:1.353$$

にして Frank Douglas Miles 氏の結果と良く一致す。即ち兩雷汞は外形を異にするも全く同一結晶にして斜方晶系に屬し單に結晶粒子の發達狀況を異にするのみなり。而るに灰色雷汞を 90°C の熱湯にて再結晶せしめたる無色透明なる絹糸狀結晶の X線寫眞は干涉輪の位置全く異なるを以て之は雷汞に非ずして、前述せる如く $\frac{1}{2}$ の結晶水を有する $Hg(CNO)_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ なり。

(2) 發 火 点

電氣炉内に厚味 0.5 耗の鐵板を吊し電氣炉にて加熱し一定溫度に達したる后鐵板上に一定量の試料を落下せしめ、爆發に至る迄の時間(τ)を測定し溫度と發火時間との關係を求めたり。

先づ灰色雷汞を使用し藥量を 0.045g, 0.065g, 0.120g, 0.200g の4種類に變化し發火時間2秒の点を發火点と假定せば、使用藥量と發火点との關係は図3に示す如く藥量増加するに従ひ發火点は漸減する傾向あり。故に發火点を規定するには先づ試験する藥量を規定する必要がある。然るに N. Semenov に依れば雷汞の發火時間(τ)と發火絕對溫度

T°K との間には次の関係あり

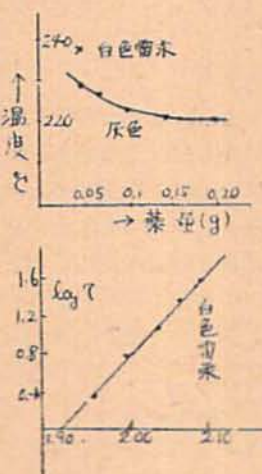
$$\log \tau = \frac{E}{4.574 \times T} - C$$

図 3

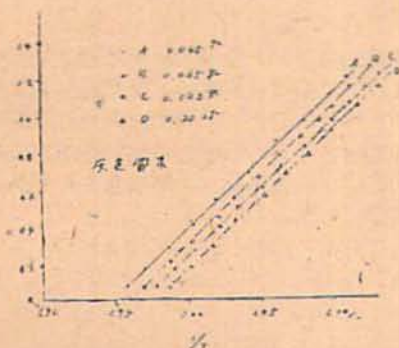
但し E=活性化エネルギー, C=常数

上述の成績に就き, $\log \tau$ と $1/T$ との関係を描けば各薬量毎に直線的関係を有し且互に平行なり。

此の直線の傾斜より活性化エネルギー E の値を求めれば次の如く略一定にして平均 35.1 kcal/mol なり。



4 図



薬量 (g)	0.045	0.065	0.120	0.200
E kcal/mol	35.5	35.5	34.7	34.7

次に純白色雷汞に付同様、薬量 0.045g にて發火試験を行へる結果發火時間 2 秒に於ける發火点は 237°C にして灰色雷汞より約 8°C 高し。即ち兩雷汞の發火点は略同一なれども灰色雷汞は不純物を含有する爲に稍低い傾向あり。同様にして活性化エネルギーを求めれば 32.5 kcal/m にして灰色雷汞と略等しき事を知る。

(3) 純 度

雷汞をチオ硫酸曹達に溶解後、加水分解の上生成する苛性曹達を硫酸にて滴定するアルカリ法に従ひ兩雷汞の純度を測定せり。其の結果、ダイヤモンド型純白色雷汞は純度 99.5% なるも、灰色雷汞は稍低く 98.5% にして約 1% の不純物、即ち酸化第一水銀を含有す。而るに塩化物を加へて製造せる白色雷汞は不純物として多量の塩化水銀を含有する爲に白濁し、純度 94% にして実用に供し得ず。

(4) 感 度

兩雷汞を間接感度試験法に依り感度の比較試験を行へり。即ち試料 0.02g を粒子の大きさ 0.25~0.50 耗の粒砂 0.14g の間に挟み重量 66.28g の落錘を落下せしめ各落高にて 50 發常温にて試験を行ひ、落高と發火率との関係を求めたり。試料としては兩雷汞を單味若しくは三味 (雷汞:塩素酸加里:三硫化錫=1:2:2) 爆粉として使用せり。其の成績は表 3 に示す。確率論より理論的に求めたる

表 3 落高と發火率

爆粉	雷汞	落 高 (cm)						
		5	10	15	20	30	50	70
單味	灰色	2%	28%	60%	94%	100%	100%	100%
	白色	2	8	10	26	46	88	100
三味	灰色	32	86	93	100	100	100	100
	白色	12	30	58	88	100	100	100

感度の式に代入せば良く適合し感度特徴 (S=1) なり。之より臨界爆点を求めれば次の如し。

單味臨界爆点 三味臨界爆点

灰色雷汞	14cm	8cm
純白色雷汞	32cm	14cm

即ち灰色雷汞は頗る鋭感にして純白色雷汞の約 2 倍なり。

之は灰色雷汞の結晶が純白色雷汞の約 5 倍の大きさを有し且扁平なる爲に衝撃等に依り破壊され易き爲と思考さる。

起爆薬の感度は結晶の純度にも関係すれども主として結晶の形状並に強度に起因するもの如し。