

# 煙火用色光剤に関する研究

## 第3報 炎光スペクトルにおけるバックグラウンドについて

(昭和33年8月25日受理)

清水 武夫

(細谷火工株式会社)

### I 緒 言

煙火における色光剤は通常酸化剤、助燃剤、炎色剤、を主とする固体薬品の和剤であり、その炎光は炎色剤に原因する所望のスペクトルのほか、酸化剤、助燃剤または不純物質等の成分組成に基きその炎中に生成する物質に原因し線スペクトル、帯スペクトル及び連続スペクトルを発生する。後者は前者に対して一つのバックグラウンドを形成し、鮮明な色調を得ようとする目的に対して通常妨害作用をする。よつて本文では炎色剤を含む色光剤に対して分析を行うに先だち先づ炎色剤を除いた基本的な和剤の炎光についてブランク試験を行い、その発生スペクトルの状態を明らかにし特にその強度を左右すべき因子とこれの減少対策とを探究する。

### II 試料用薬品の準備、試料用薬包の構造

#### (1) 酸化剤

硝酸カリウム：市販試薬特級品、塩素酸カリウム：市販試薬特級品、過塩素酸カリウム：市販試薬特級品及び工業用品を蒸溜水3回再結晶、過塩素酸アンモニウム：工業用品を蒸溜水4回再結晶、硝酸バリウム：市販試薬特級品、塩素酸バリウム：工業用品蒸溜水3回再結晶、硝酸ストロンチウム：工業用品蒸溜水3回再結晶、ニチルアルコールにて洗滌バリウム塩を可及的除去。

#### (2) 助燃剤

セラック、洋チャン<sup>1)</sup>、松根ビッチ、石炭ビッチは何れも市販品で次の品質のものを用いた。

表1 助燃剤に関する元素分析結果

	C	O	H	灰分
セラック	67.00%	23.87%	9.00%	0.18%
洋チャン	75.77	15.35	8.81	0.07
松根ビッチ	75.12	17.14	6.87	0.87
石炭ビッチ	91.91	3.25	4.60	0.24

マグネシウム粉A：市販品で純度が高くアルミニウムの定性反応は認められない。また塩酸に完全に溶解する。炎の透過率測定に際して用いた。マグネシウム粉B：Aに比較して純度が低くMg 75.73%, Al 24.27%, 塩酸不溶解分0.00%。一般のスペクトル分析用に用いた。粒度は何れも177 $\mu$ 網篩全通。

アルミニウム粉：市販品鱗片状、粒度105 $\mu$ 網篩全通。塩酸不溶解分0.00% 多少のタール物質を認められた。

塩化ビニール (CH<sub>2</sub>CHCl)<sub>n</sub>：炎中に塩酸ガスを供給し得る助燃剤である。市販品、分析結果は次の如くであった。Cl：51.53%(過酸化ソーダ)、灰分0.00%。(分子式による理論値 Cl：56.73%)。

ベンゼンヘキサクロライド C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> (B. H. C.)：炎中に塩素ガスを供給し得る助燃剤である。市販品で駆虫剤として $\gamma$ -B. H. C. を抽出した残物を用いた。白色の微粉末で特有の臭気を有する。分析結果は次の如くであった。Cl：70.90%(ナトリウム法)。(分子式による理論値 Cl：73.14%)。

六塩化エタン C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>：炎中に塩素ガスを供給し得る助燃剤である。市販のものをもそのまま用いた。

塩化アンモニウム：炎中に塩酸ガスを供給し得る。市販品3回蒸溜水再結晶。

塩化マグネシウム：炎中に塩素又は塩酸ガスを供給し得る物質と考えられる<sup>2)</sup>。(6.3 参照)

(3) 試料用薬包の構造：第2報にて述べたものと同一であつてハトロン紙三重巻内径10mm長さ97mmの薬包でその先端に点火する如くしたもの。所要に応じて一つの撮影に1~3本を用いた。

### III 分光装置及び附帯設備

使用分光器は自家組立のものであり、その性能諸元は次の如くである。

プリズム：蒸溜水を正三角形硝子板製容器に充した水プリズム、使用数3個、これにて可視部の使用に十

分増える。

スリット：間隙 0.04mm，固定式

視界角：18°20'

入射光軸と写真機光軸とのなす角：約 50°

写真機光軸に対する直角面と写真乾板面となす角：16.5°

分散度：初期の撮影においては12.5Å/mm(4000Å)，20.0Å/mm(5000Å)，35.0Å/mm(6000Å)を採用し，後期においては便宜上やこれより小さくし，13.0Å/mm(4000Å)，30.0Å/mm(5000Å)，40.0Å/mm(6000Å)を採用した。

写真機の焦点面には 5.0mm 幅の帯状窓と，その上に 7.0mm 幅の光楔を設けた撮影に当つてはこの兩者を通じた光が同時に撮影され種々な比較判断のために甚だ便利である。

撮影に当つては炎に対し分光器の反対方向よりスリットに対面してファインダーを設け炎の位置を調節した。この場合分光器の視界角内に入る炎長は低温系の場合(スリットと炎との距離：17cm)約 6cm であり高温系の場合(スリットと炎との距離 50cm)約 16cm である。この場合炎の全体より発する光を全部分光器に導入し得ない。また炎の形状はやや不安定であり常に一定部分を分光器に導入することは出来ない。従つて分光器によつて撮影されたスペクトルは内部においてのみ厳密に比較の意義がある。しかしなるべく現像操作の条件を一定として定性的に写真相互をも比較し得るように配慮した。またこの個別の写真相互の比較の尺度の定性的な補助として，セレンウム光電池によつて炎の光度を測定し，別に試料和剤の燃焼時間をも同時に測定した。

撮影に用いた乾板はさくらパンクロFである。写真1はこの乾板によつて撮影された太陽スペクトルで，これによつてこの分光器と乾板との分光感光総合特性を大体知ることが出来る。



写真1 太陽スペクトル写真

(1957年11月下旬午前10時頃於東京，自製分光器及びさくらパンクロF乾板による。)

#### IV 低温系におけるバックグラウンド

代表的酸化剤として過塩素酸アンモニウム，過塩素

酸カリウムを使用した場合において，助燃剤としてセラック，洋チャン，松根ビッチ，石炭ビッチを用いた場合のスペクトルを検討した。

記号

$\omega$ ：撮影のため燃焼した和剤の全重量(g)

$L$ ：セレンウム光電池にて測定した炎の燭光

$t$ ：全燃焼時間(sec)

$E$ ：和剤の単位重量より得られた発光エネルギーに比例する量

$$E = \frac{Lt}{\omega}$$

$i$ ：光楔を通じて撮影されたスペクトル線の長さ(mm)，これは一定波長にてスペクトル線の強度の対数に比例する

$d$ ：最大視感度波長 5550Å における連続スペクトルの乾板上における黒化密度

その配合ならびに燃焼諸元は次の如くなつた。

表2 低温系バックグラウンドを構成する基本燃焼

No.	助燃剤	配合(21)		配合(22)				
		過塩素酸アンモニウム	助燃剤	$\omega$	$L$	$t$	$E$	$d$
		80%	20%					
209	セラック	263	9	214	7	1.017		
210	洋チャン	268	367	205	281	3.750		
211	松根ビッチ	281	767	159	434	4.839		
212	石炭ビッチ	277	1500	115	623	7.500		
		過塩素酸カリウム	助燃剤	80%	20%			
213	セラック	317	45	338	48	1.563		
214	洋チャン	290	500	235	500	3.409		
215	松根ビッチ	313	600	140	268	2.586		
216	石炭ビッチ	307	1000	169	550	6.250		

以上の写真を掲げると次の如くである。

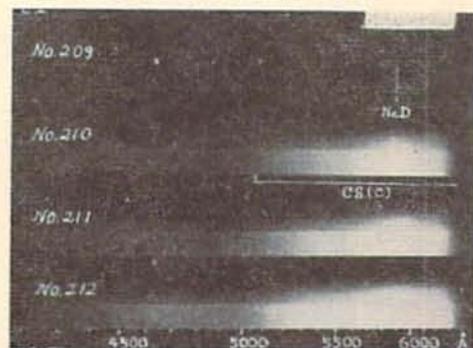


写真2 過塩素酸アンモニウムを酸化剤とする低温系バックグラウンド

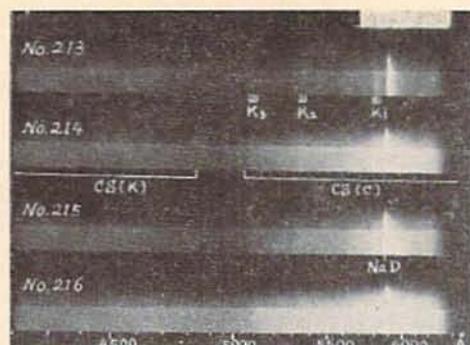


写真3 過塩素酸カリウムを酸化剤とする低温系バックグラウンド

考察 過塩素酸アンモニウムを酸化剤とする場合(写真2)にて現われるスペクトルは次の如くである。

(a) NaD 線  $D_1$ , 5896Å,  $D_2$ , 5890Å これは酸化剤又は助燃剤中に混入する不純物中に Na 化合物を含むためと考えられる。セラックの場合には強度が小さく  $i=2.5$ , その他の場合は大体  $i=4$  の程度である。

(b) 連続スペクトル CS(C) (>5050Å) これは助燃剤中の含有炭素の灼熱によつて生ずるものと思われる。セラックにおいて殆ど認められず、洋チャン、松根ビッチにおいてはほぼ相等しく、 $i_{max}=3.5$  である。石炭ビッチは更に大であつて  $i_{max}=5.5$  である。

過塩素酸カリウムを酸化剤とする場合(写真3)にて現われるスペクトルは次の如くである。

(a) NaD 線 5896, 5890Å 前同様に酸化剤中に含まれる不純物等によるのであろうが過塩素酸アンモニウムを用いた場合よりも強度が大であつて、この場合は助燃剤の種類には殆ど関係しない。 $i=5.9$  でありこのように強度が大であるのは配合(21)の場合よりも炎の温度が高いためであろう(第2報参照)。

(b) K線 カリウム原子による線スペクトルであつて観測されるものは次の四種類である。

$$\begin{aligned}
 K_1 & \begin{cases} 5802, 5783 \text{ \AA} \\ 5832, 5813 \text{ \AA} \end{cases} \\
 K_2 & \begin{cases} 5340, 5324 \text{ \AA} \\ 5360, 5343 \text{ \AA} \end{cases} \\
 K_3 & \begin{cases} 5090, 5084 \text{ \AA} \\ 5113, 5080 \text{ \AA} \end{cases} \\
 K_4 & (4044, 4048 \text{ \AA})
 \end{aligned}$$

このうち  $K_4$  が比較的強く、他は弱い。 $K_1$  は視感度が低いから一般にはK線はあまり妨害線とはならない。このスペクトルは助燃剤の種類には影響されない。(写真3には  $K_4$  は入っていない。)

(c) 連続スペクトル CS(C) (>5030Å) これは

助燃剤の種類によつて強度が異なる。 $i_{max}$ の値はセラックの場合 1, 洋チャン 4, 松根ビッチ 3, 石炭ビッチ 5であつて大体含有炭素の量の順序になつている。

(d) 連続スペクトル CS(K) (<4830Å) 淡いスペクトルが紫外に向つて延びている。これは助燃剤の種類にあまり影響しない。これはカリウム原子に特有な連続スペクトルであると考えられる<sup>2)</sup>。

以上を通じて、助燃剤の種類については、主たる妨害線は含有炭素に原因する連続スペクトル CS(C)であつてこれは和剤中の含有炭素量が少ないほど強度は小さい。

酸化剤の種類については、過塩素酸アンモニウムの場合はこれに直接原因する妨害線はない。過塩素酸カリウムの場合は主たる妨害線は連続スペクトル CS(K) である。(肉眼によるときは炎の基部が白色に輝いて見える。これが CS(K) に原因するものと考えられる。)

また以上何れの場合にも不純物に原因する NaD 線は主たる妨害線となる。

## V 高温系におけるバックグラウンド

代表的な酸化剤として過塩素酸アンモニウム、過塩素酸カリウム、硝酸カリウムについて、又代表的な助燃剤としてマグネシウムについて試験した。なおアルミニウムについても比較のため試験した。

表3 高温系バックグラウンドを構成する基本燃焼

No.	配合(23) { 過塩素酸アンモニウム 助燃剤		$\omega$	$L$	$t$	$E$	$d$
	$x$	$y$					
121	80	Mg20	9.4	30	66.0	210	1.06
122	72	28	9.6	300	51.5	1,580	2.08
123	40	60	8.7	48,000	15.0	82,800	4.35
124	40	Al60	9.0	64,000	11.0	78,220	2.94

No.	配合(24) { 過塩素酸カリウム 助燃剤		$\omega$	$L$	$t$	$E$	$d$
	$x$	$y$					
125	40	Mg60	8.8	250,000	3.0	85,200	5.88
126	40	Al60	9.5	112,000	14.0	165,000	5.45

No.	配合(25) { 硝酸カリウム 助燃剤		$\omega$	$L$	$t$	$E$	$d$
	$x$	$y$					
127	40	Mg60	8.7	160,000	5	91,900	5.17
128	40	Al60	9.8	9,600	26	25,500	2.29

以上の結果を示せば写真 4, 5, 6 の通りである。

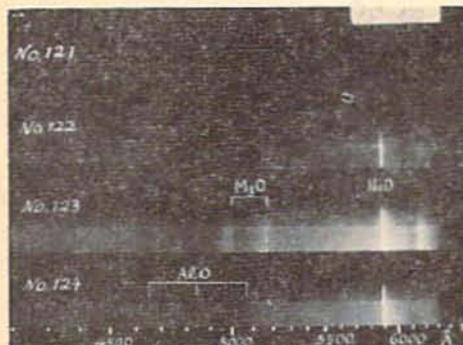


写真4 過塩素酸アンモニウムを酸化剤とする高温系バックグラウンド

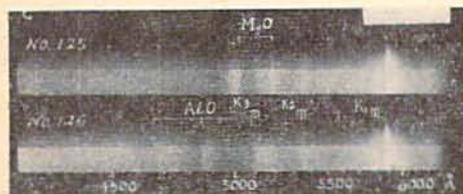


写真5 過塩素酸カリウムを酸化剤とする高温系バックグラウンド



写真6 硝酸カリウムを酸化剤とする高温系バックグラウンド

考察 過塩素酸アンモニウムを酸化剤とする場合(写真4)現われるスペクトルは次の如くである。

マグネシウムを助燃剤とする場合

(a) NaD線 5896, 5890Å 最も強度が大であり、酸化剤中の不純物によるものと考えられる。高温のため炎中のNa原子励起の割合もまた大であるから、為にNaD線の強度を増し微量の不純物も甚しく影響する。但しNo. 121では殆ど現われないが、この配合の和剤は甚だ燃え難いものであった。 $i$ の値を示せばNo. 122:5.0, No. 123:6.0, No. 124:5.7であつてその強度は大体 $E$ に比例している。

(b) MgOバンド 長波長方向に波頭をもつ。波頭にて示せば5190Å(0,1), 5007Å(0,0)が観測される。この線の強度はマグネシウムの割合を増加するに従つて増す。

(c) MgCl<sub>2</sub>?バンド 6165Å, 6196Å に帯スペク

トルが現われる。強度は和剤中マグネシウムの含量に比例するが如くこれは後述するように塩酸ガスの存在で始めて現われる。これはMgClバンドであろうと推定される。

(d) 酸化マグネシウム連続スペクトル CS(Mg<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)可視部全域にわたつて現われる。この強度は和剤中のマグネシウムの含量に大体比例する。

アルミニウムを助燃剤とする場合

(a) NaD線 5896, 5890Å 不純物によるもので強度は相当に大きい。

(b) AlOバンド 4648(1,0), 4842(0,0), 5079(0,1) Å これは短波長の側に波頭をもつ。

(c) 酸化アルミニウム連続スペクトルCS(Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)これは可視部全域において現われる。

過塩素酸カリウムを酸化剤とする場合(写真5)に現われるスペクトルは次のことを除いては過塩素酸アンモニウムの場合(写真4)と同一である。

(a) 新たにK線及びCS(K)連続スペクトルが加わる。

(b) MgCl<sub>2</sub>?バンド 6165, 6196Å が消失する。

(c) 全体として過塩素酸アンモニウムを酸化剤とする場合よりも連続スペクトルの強度が大である。

硝酸カリウムを酸化剤とする場合(写真6)に現われるスペクトルは次のことを除いては過塩素酸アンモニウムの場合(写真4)と同一である。

a) 新たにK線及びCS(K)連続スペクトルが加わる。

b) MgCl<sub>2</sub>?バンド 6165, 6160Å は前同様に消失する。

c) マグネシウムを助燃剤とするときの連続スペクトルは過塩素酸アンモニウムの場合(写真4)より強いが、過塩素酸カリウムの場合(写真5)と大体同一である。アルミニウムを助燃剤とするときの連続スペクトルは甚だ弱い、これはアルミニウムが液滴となつて飛散するによる。

d) 5763Åを長波長波頭とする60Å幅のバンドが現われる。これはNO<sub>2</sub>基に原因するものであろう。

以上によつてこの種高温系バックグラウンドにおける主な妨害線は不純物によるNaD線及び反応生成物MgO(又はAlO), MgCl<sub>2</sub>(?)のバンド及びMg<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(又はAl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)及びカリウム連続スペクトルである。これらのうちマグネシウム化合物によるスペクトルは和剤中のマグネシウムの含量に大体比例するが如く、又酸化剤の種類にもより、過塩素酸アンモニウムの場合の強度は著しく小である。これは炎中のHClの影

暫によるものであろうと推定される。

## Ⅱ バックグラウンドに対する塩素 若しくは塩酸ガスの影響

炎のスペクトルの数多くの実験の結果塩素若しくは塩酸ガスは炎中にて甚だ重要な働きをすることが判明した。ここにはその影響をバックグラウンドについて検討する。

添加助燃剤として次のものを選んだ。

塩素ガス発生剤

B. H. C.       $C_2H_5Cl$       Cl: 73.14%

六塩化エタン     $C_2Cl_6$       Cl: 89.85%

塩酸ガス発生剤

塩化ビニール     $(CH_2CHCl)_n$     HCl: 58.34%

塩化アンモニウム  $NH_4Cl$       HCl: 66.89%

但し塩化アンモニウムは炭素を含まないためにこれの多くの混入は燃焼を妨げる不利がある。

### 6.1 低温系

一般にこの種の助燃剤を加えても効果が明瞭ではない。これはこの種の配合剤による炎光では妨害スペクトルは主として炭素、ナトリウム、カリウム原子に帰因し、塩素又は塩酸ガスが存在しても発光原因を除去すべき反応が起らないためと解せられる。

### 6.2 高温系

上記四種類の助燃剤について試験した。

表4 塩素化合物を助燃剤として添加した場合に於けるバックグラウンド

No.	助燃剤	$\omega$	$L$	$t$	$E$	配合(26)		
						過塩素酸カリウム	マグネシウム	助燃剤
						40%	60%	15% (外挿)
349	B. H. C.	9.7	3200	17.0	5,608			
350	六塩化エタン	9.5	8000	13.5	11,388			
344	塩化ビニール	8.7	800	16.0	1,471			
351	塩化アンモニウム	8.7	1600	24.0	4,414			
378	塩化アンモニウム	7.9	1600	27.0	5,468			

この場合連続スペクトルの強度は大体  $L$  の値に比例するとみなしてよいから  $L$  が小さいほど妨害線の強度は小さいことになる。然るときは塩化ビニールが最も作用が強く次いで塩化アンモニウム、B. H. C.、六塩化エタンの順序となる。即ち塩酸ガスを発生するものが最も作用が強く、塩素ガスを発生するものはこれよりも作用が弱い。またこの作用の程度の正当な判断のためには  $E$  についても考慮しなければならない。何となれば、単に燃焼時間  $t$  が延びただけでも  $L$  は小さくな

るから、真の HCl 又は Cl の効果は  $E$  を減少させることでなければならない。しかして  $E$  についての助燃剤の順序は  $L$  についてと同一であるから大体上記の判断は正しいと考えてよいであろう。

酸化剤として過塩素酸アンモニウム、過塩素酸カリウムは何れも Cl を含んでいるが、前者は和剤の燃焼に際して HCl を発生し後者は Cl も HCl も発生しない。(このことは炎を水中に吹きつけて燃焼させ後にこの水中に生成した物質についてしらべることによって容易に確められる。)従つて炎中の作用は両者において異なる筈である。これは配合(23)、(24)によつて知られる。即ち両者について  $L$  及び  $E$  を同一配合比にて比較すると過塩素酸アンモニウムの方が低い値を示し、その作用の大なることを示している。

次に全然塩素を含まない硝酸カリウムを酸化剤とした場合には如何になるであろうか。この場合には塩素化合物を添加した効果は最も鮮明に現われる筈である。

表5 無塩素酸化剤を用い塩素化合物を助燃剤として添加した場合に於けるバックグラウンド

No.	助燃剤	$\omega$	$L$	$t$	$E$	配合(27)		
						硝酸カリウム	マグネシウム	助燃剤
						40%	60%	15% (外挿)
353	B. H. C.	9.0	2400	19.0	5067			
354	六塩化エタン	8.8	4000	15.0	6818			
348	塩化ビニール	8.0	1600	18.5	3700			
355	塩化アンモニウム	8.5	1600	22	4141			
360	塩化アンモニウム	7.6	1280	20	3368			

この表によれば塩化ビニール、塩化アンモニウムの  $L, E$  が他に比して小さく、Cl よりも HCl の効果が顕著であることを知り得る。

次に以上何れの場合にも最も作用の大きい成績を示す塩化ビニールについてその配合割合による効果をしらべる。

表6 塩化ビニールを助燃剤として用いた場合その配合割合による影響

No.	$x$	$\omega$	$L$	$t$	$E$	配合(28)		
						過塩素酸カリウム	マグネシウム	塩化ビニール
						40%	60%	$x\%$ (外挿)
341	0	8.5	40,000	8.0	14,120			
342	5	8.7	32,000	3.5	12,880			
343	10	8.5	800	13.5	1,271			
344	15	8.7	800	16.0	1,471			

No.	配合(29)		L	t	E
	x	ω			
345	0	9.0	14,400	5.0	8,000
346	5	8.5	4,000	14.5	6,824
347	10	8.1	2,400	18.0	5,333
348	15	8.0	1,600	18.5	3,700

以上によつてみるに塩化ビニールを増すに従つてL及びEを減少し、従つて妨害線を消す作用が大きいようである。しかしこの場合同時に炎の温度を低下する程度も大きいであろうからこれが発色効果に影響を及ぼすことも考えなければならぬ。

### 6.3 塩素若しくは塩酸ガスの炎中における作用の考察

以上によつて塩素又は塩酸ガスは高温系において妨害スペクトルの強度を低下する作用のあることが定性的に知られた。マグネシウムを含む和剤の燃焼炎について言えば妨害スペクトルは既述の如くMgO, MgCl(?)バンド及び酸化マグネシウム連続スペクトルであり、中でも酸化マグネシウム連続スペクトルは可視部の全域にわたつて強度が大である。而してスペクトル写真によれば塩素又は塩酸ガスの炎中における作用は(塩素ガスの作用は小さい)酸化マグネシウム連続スペクトルの強度低下にある。例えば塩化ビニールを助燃剤とし塩酸ガスを発生する場合についてのスペクトル写真を示すと写真7上段の如くである(No. 344, 過塩素酸カリウム40%マグネシウム60%塩化ビニール15%外挿の配合,  $\omega=8.7$ ,  $t=16.0$ )。また写真7下段は比較のため塩化ビニールの代りに同一分量のセラックを用いた和剤によるスペクトルである(No. 377, 過塩素酸カリウム40%, マグネシウム60%, セラック15%外挿,  $\omega=8.0$ ,  $t=16.0$ )。これらの比較によるとセ

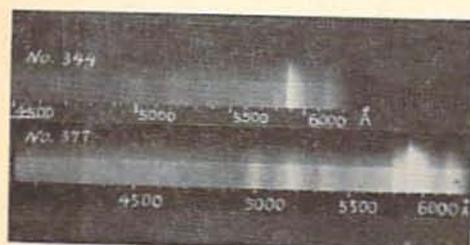


写真7 塩化ビニール及びセラックを添加した場合の比較

ラックを用いた場合よりも塩化ビニールを用いた場合の方が明らかに連続スペクトルの強度は小さくなつてゐる。

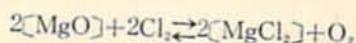
酸化マグネシウム連続スペクトルの強度低下の原因には次の二つが考えられる。

(1) 塩素若しくは塩酸ガスが炎中にて固体 MgO<sub>2</sub> と反応しこれを気体 MgCl に転化し、その結果として炎中の固体微粒子の濃度を低下する。

(2) 助燃剤添加のために炎の温度を低下し炎中の固体微粒子の輻射エネルギーを減少する。

(2) について検討するに一般にセラックその他の低温系助燃剤を加えた場合は炎の温度を著しく低下し、従つて連続スペクトルの強度も小となる(第2報参照)而して第2報にて報告した如く炎の温度は助燃剤として塩化ビニールを用いた場合の方がセラックを用いた場合よりも高いことが知られている。然るに連続スペクトルの強度は逆に塩化ビニールを用いた場合の方がセラックを用いた場合より低いのであるから、ここに原因(2)と同時に原因(1)即ち塩酸ガスの作用によつて連続スペクトルの強度を低下することも認めなければならぬであろう。

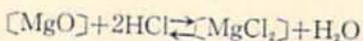
また一方において次の平衡反応が古くより知られている<sup>4)</sup>。



各温度(°C)における塩素と酸素との分圧を掲げると

	50°	250°	550°	750°
Cl <sub>2</sub>	0.3	17.6	79.3	93.3
O <sub>2</sub>	99.7	82.4	20.7	6.7

また



各温度における塩酸ガスと水蒸気との分圧を掲げると

	500°	600°	700°
HCl	50.2	75.1	90.2
H <sub>2</sub> O	49.8	24.9	9.8

この二つの反応は何れも温度上昇に伴つて右辺より左辺に進む傾向があり(1)に掲げる事象と矛盾するかの如く見える。然しながら炎中にて生成する塩化マグネシウムは固相の [MgCl<sub>2</sub>] ではなく気相二原子分子 MgCl であろうから炎中の反応を上記の二つの反応をもつて規定し得るか否かは問題である。

以上の判断は十分に定量的且多数の実験結果によつたのではなく未だ推測の範囲を出でないと思われる。将来より精密な実験によつて再検討せらるべきであろう。

Ⅶ 炎の透過率及び黒体温度の測定

以上塩素又は塩酸ガスの炎の連続スペクトルに対する作用を判断したが、その結果はこれらの存在によつて炎中の  $Mg_2O_2$  等固体微粒子の濃度が減少するにあつた。然らば炎中の固体微粒子の濃度又はこれに関連すべき量を測定すれば塩素又は塩酸ガスの作用を更に明確に知り得るのではあるまいか。而して炎中の固体密度に関連すべき量としては炎の透過率及びその黒体温度が挙げられる。即ち固体密度が大になると透過率は減少し、また同一真温度における黒体温度は上昇する。

7.1 測定方法

測定光路を示せば図1の如くである。

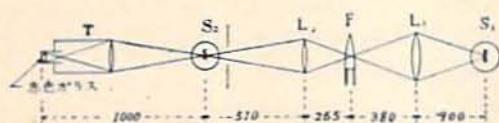


図 1

光源  $S_1$  より発した光がレンズ  $L_1$  を通つて炎  $F$  中にて像を結ぶようにする。炎  $F$  及び光源  $S_1$  の像がレンズ  $L_2$  を通つて標準電球  $S_2$  のフィラメントの位置に像を結ぶようにする。この  $S_2$  及び  $F, S_1$  の二つの重なつた像を同時に望遠鏡  $T$  によつて観測し得るようにする。 $T$  の接眼鏡部分には放射高温計に用いた赤ガラスを用いる。今次の如く記号を定める。

- $p_1$ : レンズ  $L_1$  の透過率
- $p_2$ : レンズ  $L_2$  の透過率
- $p_3$ : 標準光源  $S_2$  の  $S_1$  側の電球ガラス透過率
- $P_F$ : 炎の透過率
- $\lambda_0$ : 赤ガラスの実効波長

- $E(\lambda_0, \tau_{S_1})$ : 光源  $S_1$  の波長  $\lambda_0$ , 黒体温度  $\tau_{S_1}$  における放射発散度
- $E(\lambda_0, \tau_F)$ : 炎の波長  $\lambda_0$ , 黒体温度  $\tau_F$  における放射発散度

$S_2$  のフィラメントの位置にて炎を通じて観測される光源  $S_1$  の像の輝度に  $S_2$  の輝度を合わせそのときの  $S_2$  の黒体温度の読みを  $\tau'_{FS_1}$  にて表わせば相互の放射発散度の関係は

$$E(\lambda_0, \tau_{S_1}) \cdot P_F \cdot p_1 \cdot p_2 \cdot p_3 + E(\lambda_0, \tau_F) \cdot p_2 \cdot p_3 = E(\lambda_0, \tau'_{FS_1}) \dots (1)$$

次に光源  $S_1$  を消灯して炎のみとして輝度合せを行

い  $S_2$  の黒体温度の読みを  $\tau'_F$  にて表わせば相互の放射発散度の関係は

$$E(\lambda_0, \tau_F) \cdot p_1 \cdot p_2 \cdot p_3 = E(\lambda_0, \tau'_F) \dots (2)$$

次に炎が消滅した場合光源  $S_1$  を点灯して輝度合せを行いこのときの  $S_2$  の黒体温度の読みを  $\tau'_{S_1}$  にて表わせば、同様にして

$$E(\lambda_0, \tau_{S_1}) \cdot p_1 \cdot p_2 \cdot p_3 = E(\lambda_0, \tau'_{S_1}) \dots (3)$$

が得られる。(2), (3) 式を(1)式を代入して整理すると炎の透過率が求められる。即ち

$$P_F = \frac{E(\lambda_0, \tau'_{FS_1}) - E(\lambda_0, \tau'_F)}{E(\lambda_0, \tau'_{S_1})}$$

これに Wien の式 (第2報参照) を代入すると

$$P_F = e^{-\frac{c_2}{\lambda_0} \left( \frac{1}{\tau'_{FS_1}} - \frac{1}{\tau'_{S_1}} \right) - \frac{c_2}{\lambda_0} \left( \frac{1}{\tau'_F} - \frac{1}{\tau'_{S_1}} \right)} \dots (4)$$

標準電球  $S_2$  は  $D$  線反転による温度測定に用いたものをそのまま利用した(第2報参照)。反転法の場合温度検定曲線はレンズ  $L_1$  を通過させた場合のものである。然るにここでは直接に観測するのであるから輝度がより高くなつてゐる。従つて検定曲線の読みを利用する場合にはこれの温度補正を必要とする。然しながら(4)式によつて透過率を計算する場合には次の理由によつて温度補正の必要はない。

検定曲線の読み  $\tau'$  と標準光源の黒体温度  $\tau''$  との関係は検定の操作上次式によつて規定される。

$$E(\lambda_0, \tau'') \cdot p_1 = (\lambda_0, \tau') \dots (5)$$

これに Wien の式を代入して整理すれば

$$\frac{1}{\tau''} = \frac{1}{\tau'} + 2.303 \frac{\lambda_0}{c_2} \log p_1 \dots (6)$$

従つて(4)式にて  $P_F$  を計算するに当つては  $\frac{1}{\tau'}$  の代りに  $\frac{1}{\tau''}$  を入れ替えなければならないが、斯くするも修正値は消去されて  $P_F$  の計算には影響しない。

次に炎の黒体温度を求めるには(2)式に Wien の式を代入する。然るときは(6)式と同様にして

$$\frac{1}{\tau_F} = \frac{1}{\tau'_F} + 2.303 \frac{\lambda_0}{c_2} \log p_2 \cdot p_3$$

然るに検定曲線の読みを補正するため上式の  $\frac{1}{\tau'_F}$  は(6)式よりの  $\frac{1}{\tau''_F}$  にて置き換えなければならないから、これを上式に代入して

$$\frac{1}{\tau_F} = \frac{1}{\tau'_F} + 2.303 \frac{\lambda_2}{c_2} \log p_1 \cdot p_2 \cdot p_3 \dots (7)$$

となる。今  $p_1 = p_2 = p_3 = 0.916$  (ガラス一面の透過率を0.957と看做した) として上式を計算すれば

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_F} &= \frac{1}{\tau'_F} + 2.303 \times \frac{0.0000626}{1.438} \times \log 0.916^3 \\ &= \frac{1}{\tau'_F} - 0.0000115 \dots \dots \dots (8) \end{aligned}$$

となる。

次に炎中の固体密度を比較すべき量としては写真の黒化密度の定義に倣つて

$$c = \frac{k}{w} \log \frac{1}{P_F} \dots \dots \dots (9)$$

を採用し得るであろう。但し  $c$  は炎中の固体微粒子の密度に比例すべき量、 $k$  は常数、 $w$  は透過光路における炎の幅 (cm) とする。

## 7.2 測定結果とその考察

以上による測定の結果について表示すれば次の如くだった。但し試料の構造形状等はVにて述べたものと同一である。表中の  $v$  は燃焼速度を示す。

表7 炎の黒体温度  $\tau_F$  ( $\lambda_e = 6260 \text{ \AA}$ )、透過率  $P_F$  及び  $c = \frac{100}{w} \log \frac{1}{P_F}$  の値

配合 (29) 低温系, 過塩素酸アンモニウム, 75% + 助燃剤15%

No.	助燃剤	$\tau_F$ °K	$P_F$	wcm	c	vmm/sec
141	セラック	1526	1.00	1.27	0	1.43
142	洋チャン	1711	0.67	1.20	5	1.65
143	松根ビッチ	1790	0.60	1.64	14	1.82
144	木粉	1474	0.95	1.04	2	1.40

配合 (30) 低温系, 過塩素酸カリウム75% + 助燃剤15%

145	セラック	1677	0.84	1.04	8	1.35
146	洋チャン	1776	0.70	1.19	13	1.89
147	松根ビッチ	1671	1.00	1.90	0	1.94
148	木粉	1542	0.78	1.77	6	1.65

配合 (31) 低温系, 塩素酸カリウム75% + 助燃剤15%

149	セラック	1630	0.97	1.54	1	1.55
150	洋チャン	1620	0.66	1.40	13	1.43
151	松根ビッチ	1682	0.96	1.92	1	3.20
152	木粉	1506	0.99	1.09	0	2.87

配合 (32) 高温系, 過塩素酸アンモニウム45% + マグネシウム45% + 添加助燃剤10%

No.	添加助燃剤	$\tau_F$ °K	$P_F$	wcm	c	vmm/sec
153	なし	1980	0.66	1.90	10	4.80
154	塩化ビニール	1973	0.73	2.29	6	4.80
155	塩化アンモニウム	1873	0.43	1.45	25	3.78
156	セラック	1766	0.73	1.14	12	4.92

配合 (33) 高温系, 過塩素酸カリウム45% + マグネシウム45% + 添加助燃剤10%

157	なし	2565	0.72	?	?	2.80
158	塩化ビニール	2141	0.32	1.56	32	6.03
159	塩化アンモニウム	2113	0.29	1.61	33	5.07
160	セラック	2055	0.76	2.08	6	5.49

配合 (34) 高温系, 硝酸カリウム45% + マグネシウム45% + 添加助燃剤10%

161	なし	2379	?	?	?	22.7
162	塩化ビニール	1982	0.73	2.41	6	5.05
163	塩化アンモニウム	2063	0.57	2.50	10	5.33
164	セラック	1891	0.57	2.08	12	5.35

配合 (35) 高温系, 硝酸バリウム45% + マグネシウム45% + 添加助燃剤10%

165	なし	2565	?	?	?	28.0
166	塩化ビニール	2037	0.48	1.82	18	7.12
167	塩化アンモニウム	1996	0.50	1.61	19	6.23
168	セラック	2037	0.52	?	?	6.43

配合 (36) 高温系, 過塩素酸アンモニウム40% + マグネシウム40% + 添加助燃剤20%

No.	添加助燃剤	$\tau_F$ °K	$P_F$	wcm	c	vmm/sec
175	塩化ビニール	1901	?	2.34	?	3.56
176	塩化アンモニウム	不燃	—	—	—	—
177	セラック	1711	0.69	1.14	14	2.78
178	B.H.C.	1871	0.56	1.04	24	3.20

配合 (37) 高温系, 過塩素酸カリウム40% + マグネシウム40% + 添加助燃剤20%

179	塩化ビニール	1979	0.61	2.08	10	2.11
180	塩化アンモニウム	不燃	—	—	—	—
181	セラック	1713	0.52	1.43	19	2.44
182	B.H.C.	2028	0.69	1.66	10	?

配合 (38) 高温系, 硝酸カリウム40% + マグネシウム40% + 添加助燃剤20%

183	塩化ビニール	1906	0.61	1.94	11	2.92
184	塩化アンモニウム	1856	0.74	2.75	5	2.59
185	セラック	1753	0.70	3.69	4	2.41
186	B.H.C.	2081	0.57	2.16	11	2.60

配合 (39) 高温系, 硝酸バリウム40% + マグネシウム

4.40%+添加助燃剤20%

187 塩化ビニール	1890	0.68	2.55	7'	5.19
188 塩化アンモニウム	1910	0.61	2.13	10	2.91
189 セラック	1789	0.45	2.60	13	3.70
190 B.H.C.	2033	0.33	1.92	25	4.00

註 測定部位は炎の基部より 1cm 上方で炎の中央である。

考察 (1) 炎中の固体密度を表わす量  $c$  の値は測定誤差の影響が大きいため(三つの測定操作が関係している)表の結果より一定の法則を見出すことは困難である。従つて塩素若しくは塩酸ガスのバックグラウンドに対する影響をしらべるためには将来更に精密に炎の透過率を測定することが必要である。

(2) 固体密度判定のためにはむしろ炎の黒体温度  $T_F$  にて大略を判断し得る。これは  $T_F$  は一つの測定操作に關係するのみであるためである。但し炎の真温度を知り得ない場合には概略の見当をつけ得るに止まる。

(3) 低温系と高温系との比較、一般に炎の透過率は低温系の方が大きい。従つて固体密度もまた小である。これは炎中に金属化合物を含まないので当然の結果である。炎の黒体温度は高温系の方が高い。

(4) 高温系の添加助燃剤としてセラック、塩化ビニールその他の有機物質を加えると急激に炎の輝度を低下する。従つてまた黒体温度を低下する。即ちこれによつてバックグラウンドにおける連続スペクトルを或程度除去することが可能なことを示している。この測定の結果のみによればその程度は酸化剤の種類に拘わらず一般にセラックの作用が最も大きい。塩素又は塩酸ガスを発生し得る塩化ビニール、塩化アンモニウム、B.H.C. はセラックを用いた場合より  $100 \sim 200^\circ$  高い黒体温度を与え(20%配合にて)、またその場合の炎の透過率は配合の種類によつて異なる。

## VIII 結 論

各種の基本的な配合和剤の燃焼炎について色光スペクトルのバックグラウンドを構成すべき線、帯、連続スペクトルの生成状態とその成因について検討した。これらのうち色光スペクトルに対して主な妨害スペクトルとなるものは和剤を構成する薬品中の不純物に原因すべき NaD 線及び炎中の固体微粒子の灼熱によつて発生すべき連続スペクトルである。而してこれらの強度は高温系において特に大である。

鮮明な色光を得ようとするときはこれらについてその減少対策をとることが必要である。NaD 線を除去するには可及的に薬品の精製度を高めるほかはない。固体微粒子による連続スペクトルを除去するには塩素若しくは塩酸ガスを発生し得る如き添加助燃剤を加えることが高温系において実用上有効であることが知られた。またセラック等の有機物質を加えて炎の温度を低下することも高温系において有効であることが知られた。

本稿を終るに際し平素指導を賜つた東大工学部山本祐徳教授ならびにスペクトル分析に關して有益な教示を賜つた牧島象二教授に対し謹んで謝意を表す。また原料の分析を煩わした高田賢司、細谷文夫の両君に対して謝意を表す。

## 文 献

- 1) 筆者, 花火 p. 57 (昭和32年)
- 2) J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry IV p. 300 (1923).
- 3) 同上 II, p. 463 (1923).
- 4) 2) と同じ

## Studies on Colour Flame Composition of Fireworks

### III. On Backgrounds of Colour Flame Spectra

by Takeo Shimizu

Blank test has been made with compositions of no colour giving ingredients to know the conditions of lines, bands or continuous spectra which appear as background and

cause disturbance against the desired necessary spectra of red, yellow, green etc. These sample compositions consist of solid materials such as oxidizers (ammonium perchlorate,

potassium chlorate, potassium perchlorate, potassium nitrate etc.) and combustibles (shellac, rosin, pine root pitch etc. for low temperature class and metal magnesium powder for high temperature class).

In case of low temperature class NaD lines (5890 and 5896Å, caused by impurity contained mainly in oxidizers), continuous spectra (caused by carbon particles and K atoms) and K lines (5802, 5783, 5832, 5813, 5340, 5324, 5360, 5343, 5090, 5084, 5113, 5080, 4044, 4048Å) are observed. In case of high temperature class NaD lines are also observed, and in addition to above, MgO bands and continuous spectra (the latter are caused by solid metal oxide particles and K atoms) are found.

Main spectra of disturbance are NaD lines and continuous spectra. Purification of in-

gredients is very important to remove NaD lines and to obtain fine coloured flames. In case of high temperature class addition of ingredients of chlorine compound such as vinylchloride, ammonium chloride etc. to a composition is effective to decrease intensity of continuous spectra, and it is supposed that the metal oxide of solid phase is converted into metal chloride of vapour phase in presence of chlorine or hydrochloric acid in the flame, but this should be ascertained by further experiments of higher accuracy. Addition of shellac is also effective to weaken the intensity of the continuous spectra, decreasing the temperature of the flame.

The permeability coefficients and black body temperatures of flames of fundamental compositions are measured for reference. (Hosoya Fireworks Co. Ltd.)

## トルエン硝化に関する考察(第一報)

(従来トルエン硝化の考察)

(昭和33年11月6日受理)

山末健, 吉田忠雄

(日本化薬株式会社厚狭作業所)

従来トルエン硝化法に関して考察を行った硝化条件を区別するために、D.V.S. 硝酸比、混酸倍数、反応温度、原料仕込法、及び攪拌効果を反応変数として選び、その硝化反応及び製品純度に及ぼす影響に就いて考察した。従来実際に行われてきた方法、または文献に現れた方法から各硝化段階の反応変数を列記した。これから硝酸比、D.V.S. 等を Groggins の方法に従って算出し、この結果をヒストグラムで表わし、これと同時に硝酸化線を描いて、各硝化段階の反応変数の比較、検討を行った。次いで反応変数の変遷と個々の硝化法の特徴等について論じた。

### I. 概 論

1863年、Wilbrand によつて初めて調製された T

NT は、1902年、独乙陸軍によつて標準爆薬として採用され、Dynamit A. G. Schleich 工場にて工業的生産を開始されてから50有余年を経た<sup>1)2)</sup>。この間にトルエン硝化に関しては、理論的な数多くの研究が主として反応機構に関してなされ<sup>3)</sup>、又、2回にわたる大戦中には、収率、生産量、品質向上及び安全操作のための研究<sup>4)5)6)</sup>が行われ、夫々相当の成果を挙げている。

しかしながら現在までの硝化反応機構の理論も、硝化反応速度式も<sup>7)8)9)10)</sup>、攪拌効率及び硝化酸組成が反応の初めと終りで著しく変化する工業的バッチ硝化反応では、プラント設計にそのまま使用できない。一方実験室規模で得られた文献の最適条件<sup>11)</sup>も、攪拌、冷却能力等の問題からそのまま scale up することは