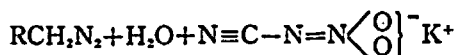


ニトロシアナミド銀について

岡崎一正*・柳沢剛*・矢戸康久*

I. 緒 言

McKay 等¹⁾により 1-アルキル-1-ニトロソ-3-ニトログアニジンを中間体としてジアゾ炭化水素の製造の際に、次式によりニトロシアナミドのカリウム塩の副生することが見出され、その爆発性が認められた。



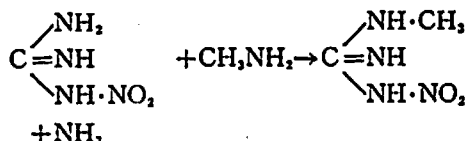
そこで、S. R. Harris²⁾はニトロシアナミドの種々の金属塩について起爆性の検討を行った。その結果、比較的鋭感なものはカリウム塩、バリウム塩、錫塩、鉛塩および銀塩であるが、銀塩とバリウム塩とを除いては無水塩、あるいは完全な乾燥状態においてのみ鋭感であり、常態では結晶水を含むか、または吸湿性が大きく感度が低下して実用にならない。しかし、銀塩とバリウム塩とにはその欠点がなく、起爆薬として用い得る可能性のあるのはこの両塩のみであると報告している。しかも銀塩が最も基本的で、他の金属塩の多くは結局銀塩を極て誘導されるので、ニトロシアナミド銀についてさらに詳細な知識を得るために、これを合成してその性質を調べた。

II. 合 成

McKay 等¹⁾の方法に従い、ニトログアニジンを出発原料として1-メチル-3-ニトログアニジン、1-メチル-1-ニトロソ-3-ニトログアニジンを極て合成した。

2.1 メチルニトログアニジン

ニトログアニジンをメチルアミンによりメチル化してつくられる。



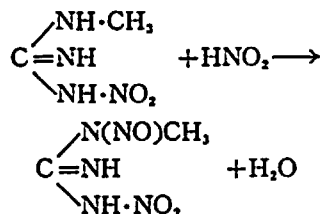
ニトログアニジン 10.4 g (0.1 モル) を水酸化カリウム 12 g (0.21 モル) を含む 30cc の水にとかしたアルカリ性溶液を調製する。40°C に加熱してニトログアニジンを完全にとかした後、溶液を攪拌しながらメ

チルアミン塩酸 13.5 g (0.2 モル) を加えると粘調な泥状物が生じ、アンモニアが発生する。8分間で温度が次第に上昇し、その後約20分間 60±1°C に保つ。反応液を絶えず攪拌し、澄明になった溶液を氷水浴内で 6°C に冷却すれば、メチルニトログアニジンの白色沈殿を生ずる。沈殿をろ過し、冷水 30cc で洗浄すれば m.p. 150~155°C の粗製品を得る。収量 8.3 g (理論値の 70.3%) であった。

粗製品には不純分として少量の KCl が含まれるので、水 (3cc/g) で再結晶を行うと m.p. は 157~160°C に上昇する。さらに95%ニチルアルコール(8cc/g) で再結晶させると m.p. 159~161°C の純品が得られるが、収量を減じ、また第二段のニトロソ化には精製の必要のないことが認められているので、粗製品をただちにニトロソ化した。

2.2 メチルニトロソニトログアニジン

メチルニトログアニジンを亜硝酸でニトロソ化する。



メチルニトログアニジン 10 g (0.035 モル) を硝酸 (比重 1.42) 30cc に溶解し、100cc の水で希釈する。透明な溶液を 10°C に冷却し、この温度に保つて攪拌しながら 20cc の水に亜硝酸ナトリウム 12.4 g (0.18 モル) をとかけた溶液を 5分間で加える。亜硝酸ナトリウム溶液を加えた後、さらに20分間反応液の攪拌を続ける。生成したメチルニトロソニトログアニジンの黄色結晶をろ過し、冷水で十分に洗浄する。製品の m.p. は 114~115°C (分解を伴う)、収量 11.1 g (89.1%)。

メチルアルコール (4.8cc/g) で再結晶させれば、m.p. 118°C (分解を伴う) の純品を得る。

再結晶品についてセミマイクロデュマ法により窒素量を定量し、3回の平均値として 47.71% N を得た。理論値は 47.61% N である。

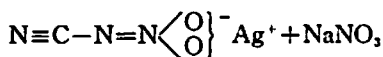
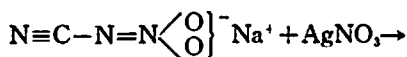
2.3 ニトロシアナミド銀

前記の McKay のカリウム塩生成反応と同様にし

昭和35年1月25日受理

*東京大学工学部

て、メチルニトログアニジンと水酸化ナトリウム水溶液とでニトロソアナミドのナトリウム塩溶液とし、つぎにこのナトリウム塩と硝酸銀との複分解反応で銀塩を生成させる。



水酸化ナトリウム 1.5 g (0.04 モル) を 60cc の水にとかした溶液を 150cc のビーカー内で -2°C に冷却し、これにメチルニトロソニトログアニジン 4.4 g (0.03 モル) を徐々に加える。添加中は絶えず攪拌して 0°C に保つ。添加が完了したら冷却を中止し、淡橙赤色になった溶液を放置して室温に温める。ついでこれに濃硝酸 3.6cc (0.04 モル) を 15cc の水で希釈した液を加えると溶液は淡黄色になり、引き続き 15cc の水に硝酸銀 5.1 g (0.03 モル) をとかした溶液を加えるとニトロソアナミド銀の白色沈殿を生ずる。沈殿をただちにろ過し、温水で洗浄する。ろ液を冷却すると銀塩が沈殿追加されるので、全体としての収量は 5 g (86.2%) 以上に達する。

上記の如くにして合成した銀塩は再結晶を行わず、数回水洗したのみで以下の実験に供したが、銀含有量から大体の純度を確かめた。

試料を希硝酸 (5:95) にとかし、鉄明ばんの飽和溶液を指示薬として 0.1N チオシアン酸アンモニウムの標準液で滴定する Volhard 法⁹⁾ によつて銀量を定量し、55.24% Ag を得た。理論値は 55.63% Ag であるから、銀含有量からの純度は 99.3% である。

Ⅲ. 性 質

3-1 水に対する溶解度

合成したニトロソアナミド銀 (分子量 193,915) は無色透明は板状結晶で、常温では水にほとんど不溶であり、水への溶解度をつぎのようにして測定した。

500cc の水に試料を過剰に加え、一定温度に保つて数分間攪拌し、静置後上澄液 25cc を分取し、その含有する銀量をさきの純度測定と同様に Volhard 法で定量し、その値より試料の溶解度を算出する。 50°C 以下は 0.01N, 50°C 以上は 0.1N の NH_4SCN 標準液で滴定した。温度と溶解度との関係を Table 1 に示す。

Table 1 Solubility of Silver nitrocyanamide in water.

| Temperature ($^{\circ}\text{C}$) | 10.8 | 21.1 | 31.0 | 41.0 |
|--|------|------|------|-------|
| | 50.0 | 61.0 | 71.0 | 83.0 |
| Solubility (mg/100g H_2O) | 7.14 | 11.1 | 17.7 | 20.8 |
| | 30.7 | 44.6 | 68.7 | 103.0 |

3-2 発火点

クルップ試験器で測定して次表の結果を得た。

Table 2 Ignition temperature of Silver nitrocyanamide.

| Temperature ($^{\circ}\text{C}$) | 210 | 200 | 190 | 180 | 170 | 160 |
|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Induction period (sec) | 1.2 | 2.0 | 3.6 | 6.0 | 9.4 | 16.3 |

これより発火待時間 4 秒の発火点を求めると 188°C となり、同一試験器で測定した雷汞のそれは 190°C であるから、雷汞とほぼ同じであるとみなされる。なお活性化エネルギーを計算すれば 22.1kcal/mol となる。

3-3 衝撃感度

衝撃感度試験は小型落球式試験器 (鋼球重量 224.3 g) で行い、鋼板上に試料を直径 2.5mm, 高さ 1mm にとり、その上においた鋼柱上に鋼球を落下させた。

試験法として Bruceton の Explosives Research Laboratory で研究され、PB 23709¹⁰⁾ に報告された統計的方法を採用した。以下本法による実験では試行数をすべて 100 とした。

室温 21°C , 試行落高の最高 36.9cm, 最低 17.0cm 試行間隔 (区間) d は落高の対数について等間隔にとり、 $d=0.0672$ として実験を行つて得たデータより、落高の平均値 (発火率 50% の落高) の推定値 h_m , 及び標準偏差 σ を計算すれば、

$$h_m = 27.5\text{cm}, \sigma = 0.0956$$

となる。これらの値から発火率と落高との関係が求められる。その関係曲線を Fig. 1 に示す。

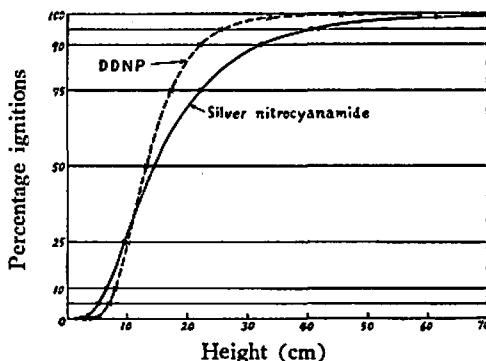


Fig. 1 Relation between height of falling weight (224.3g) and percentage of ignitions in impact test.

トリニトロロソルシン鉛 (中性一水鉛) について、同様の試験条件で得た結果と比較すると、両者の衝撃感度には信頼度 95% で有意差が認められない。

3-4 摩擦感度

摩擦感度試験は山田式試験器により、衝撃感度試験

の場合と同様に統計的方法で行った。この場合には試行間隔を試料に加えた荷重の対数について等間隔にとつた。

室温 21°C, 荷重の最高 30.0kg, 最低 5.8kg, $d=0.1193$ として実験を行い,

荷重の平均値の推定値 $W_m=14.5\text{kg}$, $\sigma=0.2704$ を得た。これから計算した発火率と荷重との関係曲線を DDNP (アルコール精製) に対して同様な条件下に求めたものと共に Fig. 2 に示す。この場合にも両者の摩擦感度には信頼度 95% で有意差が認められない。

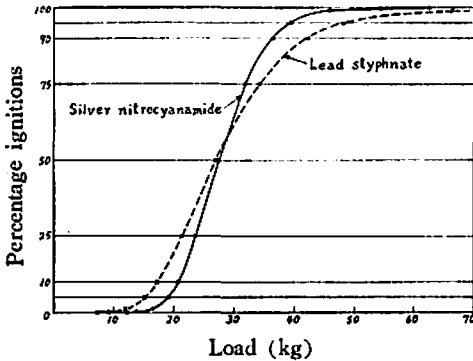


Fig. 2 Relation between load and percentage of ignitions in friction test.

3.5 起爆性能

Harris²⁾ はニトロシアナミド銀及びその他数種の起爆薬について雷管管体に圧填した 1.25 g のテトリルを完爆させ得る最小起爆薬量を求め、この銀塩では 0.45 g, 雷汞爆粉では 0.40 g であると報告している。

本実験では通常の 6 号雷管を対象とし、330kg/cm² で圧填した 0.45 g のテトリルに対してニトロシアナミド銀を点爆薬として 0.1~0.4 g, 種類の比重に装填し、導火線点火を行い、鉛板試験で完爆率をしらべた。この薬量範囲では完爆率は低く、かつ完爆率と薬量との関係は明確に把握し難いが、装填比重 d との関係はかなり明瞭で、 $d=1.5$ 以上では、点火によつてはすべて銀塩が爆発しないで燃焼することが認められた。しかし $d=2.3$ に圧縮した銀塩でも、別の雷管で起爆すれば完爆する。

3.6 爆速および燃焼速度

ある条件下での爆速 D をカウンターで測定して下記の値を得た。

ビニル管 (外径 6mm, 内径 4mm) に装填 ($d=0.8$)
電橋点火の場合: $D=3,000\text{m/sec}$

銅管 (外径 6.5mm, 内径 6.2mm) に装填 ($d=0.8$)
雷管起爆の場合: $D=3,060\text{m/sec}$

2×2×20mm の角柱状圧縮成形薬について燃焼速度 V を 16mm シネカメラにより測定した。結果はつ

ぎの通りである。

圧縮圧 500kg/cm² ($d=2.5$): $V=4.49\text{cm/sec}$

圧縮圧 1,250kg/cm² ($d=3.5$): $V=4.36\text{cm/sec}$

成形される程度に圧縮すれば、 d の変化による燃焼速度に対する影響は少ない。

3.7 最低発火電流

直径 0.03mm, 長さ 2mm の白金-イリジウム線 (抵抗 $0.70\pm 0.02\Omega$) の電橋による粉状装薬 (薬量 15 mg, $d=1.1$) の 1 分間通電における最低発火電流を測定した。前記と同様な統計法により、試行間隔は直接に電流値について等間隔に 5mA にとり,

最低発火電流の平均値の推定値 $I_m=355\text{mA}$, $\sigma=4.07\text{mA}$ を得た。

ニトロシアナミド銀は最低発火電流がかなり低く、しかも低電流における発火精度がきわめて良いことは、他の起爆薬について同様な方法で求めた発火率-発火電流値と比較すれば明らかである (Table 3 参照)。

Table 3 Minimum firing currents of various initiators for Pt-Ir wire of 0.7 ohm with an application time of 1 minute.

| Initiator (Ignition Charge) | Percentage of ignitions and current applied | | | Standard deviation σ |
|--------------------------------|--|-------|--------|-----------------------------------|
| | 0.01% | 50% | 99.99% | |
| Silver nitrocyuanamide | 340mA | 355mA | 370mA | 4.07mA |
| Tetracene | 312 | 337 | 363 | 6.90 |
| Mercury fulminate | 330 | 359 | 390 | 8.24 |
| Lead azide | 438 | 457 | 476 | 5.00 |
| Lead styphnate | 390 | 422 | 455 | 8.90 |

上表の如く、ニトロシアナミド銀の最低発火電流はテトラセンについて低く、雷汞とはほぼ同程度であり、標準偏差は最小である。

3.8 点火時間および点爆時間

電橋および点火薬の条件は上記と同一にし、6 号電気雷管に組立ててオッシログラフにより、点火時間を流通電流の急変点から、点爆時間を電橋または管体の外周に巻いた被切断線の切断点から求めた。ロダン化鉛/塩素酸カリウム (50:50) 混合薬と比較すれば Table 4 の通りである。

次表の如く、1A 前後におけるニトロシアナミド銀の点火時間は、ロダン化鉛/塩素酸カリウム混合薬のそれに比してやや長く、点爆時間は著しく長い。

3.9 燃焼熱

約 0.5~1.4 g の角柱状圧縮成形薬について燃焼熱計で測定した。ポンプ内の酸素圧を 20 気圧として実験を行い、数回測定の平均値として 752cal/g を得た。

燃焼の際に銀の挙動が問題になるが、燃焼残分は灰

Table 4 Firing characteristics of constructed electric detonators

| Ignition charge | Mean firing current | Excitation time | Reaction time |
|---|---------------------|-----------------|---------------|
| Silver nitrocyanoamide | 1.46 A | 2.0ms | 21.4ms |
| | 0.99 | 4.5 | 21.2 |
| | 0.79 | 8.1 | 22.8 |
| Lead thiocyanate-potassium chlorate (50 : 50) | 1.45 | 1.8 | 1.8 |
| | 0.98 | 4.3 | 1.6 |
| | 0.79 | 7.4 | 1.8 |

色の粉末で、硝酸に可溶、 NH_4OH に不溶であり、また石英ルツボ底には銀色の融解固化物が附着した。銀塩中の銀の全部が酸化して Ag_2O または Ag_2O_2 になるとすれば、銀塩 1g につき 0.556 g の銀を含むので、 Ag_2O として 0.639 g、 Ag_2O_2 として 0.721 g となる。 Ag_2O および Ag_2O_2 の生成熱はそれぞれ 30 および 22cal/g であるから、1g の銀塩の燃焼で Ag_2O または Ag_2O_2 の生成による熱量はそれぞれ 19cal または 16cal である。いずれにしても、銀が酸化するか否かによつては燃焼熱に 20cal/g 以内の差異が生ずるのみである。

IV. 総括

ニトログアニジンより 3 段階の操作でニトロシアナミド銀を合成した。第一段の反応では収率約 70% であつたが、第二、第三段では約 90% の高収率を得た。

合成した銀塩につき、一般的性質と火薬類としての特性とを調べ、つぎのことが確かめられた。

ニトロシアナミド銀は非吸湿性であり、水には難溶

で、常温 (20°C) における溶解度は 0.01g/100g H_2O である。

点火すると条件により燃焼または爆発し、衝撃、摩擦により比較的容易に発火する。

発火点および最低発火電流については雷承、衝撃感度についてはトリニトロソルシン鉛、摩擦感度については DDNP とほぼ同程度の試験結果を示した。

圧搾する点火によつては爆発しないで燃焼する性質が強く、最小起爆薬量も比較的大きいので、工業雷管の点爆薬としてはやや難点があるが、燃焼が緩徐で均齊であるという特性を有し、目的によつては点火薬として優れたものと考えられる。

燃焼熱の測定については、当教室の佐々木勝氏の御助力に対し深く感謝する。

引用文献

- 1) A. F. McKay, W. L. Ott, G. W. Taylor, M. N. Buchanan and J. F. Crooker: *Can. J. Research* **28B**, 683 (1950).
- 2) S. R. Harris: *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2302 (1958).
- 3) A. F. McKay and G. F. Wright: *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 3028 (1947).
- 4) A. F. McKay: *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1968 (1949).
- 5) 木村健二郎: 実験化学講座 A-4 (分析化学実験法) 共立社, p. 261 (1938).
- 6) Princeton Univ. Statistical Research Group: PB 23109, "Statistical analysis for a new procedure in sensitivity experiments"

Preparation and Properties of Silvernitrocyanoamide

Kazumasa Okazaki, Takeru Yanagizawa and Yasuhisa Shishido

Silver salt of nitrocyanoamide was prepared from nitroguanidine as a starting material, according to the methods described by McKay et al. and Harris, and its properties, especially the firing and explosive properties were investigated more extensively.

From the experiments performed, following features were revealed.

(1) It is soluble in water to the extent of only 0.01% at 20°C.

(2) The ignition temperature of this salt

is much the same as that of mercury fulminate.

(3) On the other hand, as to the sensitivity to impact and to friction, it is comparable with lead styphnate and diazodinitrophenol respectively.

(4) Although the initiating ability to tetryl which compressed into detonator shell seems somewhat insufficient, it has excellent characters to ignite accurately and to burn moderately under the burning condition.