

起爆薬類の反応性 第10報

ロダン鉛—塩素酸カリ点火薬の不安定性

山 本 一 元*

1. 緒 論

ロダン鉛—塩素酸カリ点火薬は古くから電気雷管用の点火薬として用いられていたが、電橋に点火薬を塗布する作業では、硝化綿をバインダーとしたアセトン溶液が用いられていた。しかし、このような点火薬液は、一昼夜放置すると、異様な酸臭を発して変色し、外部から与えられる軽微なエネルギーによつて発火したり急速な分解を生じ、取扱いが非常に危険であるということが経験的に知られている。

前報でのべたように、工業用アセトン中には不純物を含んだものが多く、こうした物質がロダン鉛や塩素酸カリの分解を促進し、安定性が低下することが考えられる。

アセトンや硝化綿は、光によつて分解し、溶液は次第に酸性を帯びてくるが、酸が生成されることによつて、点火薬中の塩素酸カリが分解し亜塩素酸を生成する。亜鉛素酸は、還元性物質とは激しく反応するのでバインダーに分解しにくい物質を選んだり¹⁾、特殊な溶剤を選定して点火薬液の安定化を計つたり、従来手作業で行なわれていた点火玉の塗布作業を自動化することによつて製造保安の問題を解決しようとする試みがなされてきた²⁾⁴⁾。

しかし、機械化し自動化することによつて、取扱ひ量が増加し長時間にわたる点火薬液の繰越し使用という新しい問題を生じ、点火薬液の安定性の向上が必要となつた。

本報文では、ロダン鉛—塩素酸カリ点火薬のアセトン—硝化綿溶液中に於ける不安定化の原因について研究した。工業用アセトン、硝化綿、塩素酸カリの混合溶液を日光にあてると有機酸を生成する。有機酸からは、蟻酸、酪酸、蔞酸が検出された。アセトンを光分解して蒸留すると、残渣としては樹脂状の物質が得られるが、この物質の中にも有機酸が含まれている。この物質を、ロダン鉛—塩素酸カリ混合物に添加すると反応生起は容易となり安定性は低下する。

鉄脚線は発破作業の合理化に伴ない、近年炭鉱あたりで広く使用されているが、ロダン鉛は鉄と非常に反応し易く、特に微少水分の影響によつて変質は激しくなる。また、変質の過程には、感度が非常に鋭敏になるが、遂には点火薬としての性能を失う。

点火薬の感度を高め、かつまた、安定性を低下させる不純物として、主に金属酸化物や塩化物について検討したが、ロダン鉛—塩素酸カリ系の点火薬では、多価の塩化物が混入されると非常に危険となる。特に微少水分が存在すると反応が促進されるが、金属塩化物が加水分解されて塩酸を生成し、このため塩素酸カリや、ロダン鉛を分解して危険な状態をとるものと思われる。

2. 実 験

2.1 試 料

(1) ロダン鉛及び塩素酸カリ

第4報で用いたと同様な⁵⁾ロダン鉛、塩素酸カリを用いた。

(2) アセトン

JIS 試薬1級アセトンを1回蒸留して得られるアセトンを純アセトンとした。不純アセトンは、淡黄色を帯びた工業用アセトンを使用した。

(3) 硝化綿

旭化成製品、硝化綿工場で製造されたラッカー用硝化綿を使用した。重合度は約1,000で、窒素量は、11.82%であつた。

(4) 有機酸

蟻酸、酪酸、蔞酸はいずれもJIS 試薬1級品を用いた。

(5) 酸化物、塩化物及び金属類

金属酸化物、金属塩化物は、いずれも、JIS 試薬1級品を用いた。鉄板は、雷管用極軟鉄条(厚さ、0.52 mm)を使用した。

2.2 実験方法

(1) 点火薬液中の酸分の生成

不純アセトン、硝化綿、塩素酸カリの3成分の糸から生成する酸をカセイソーダによつて滴定した。即ち

昭和40年2月3日受理

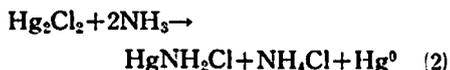
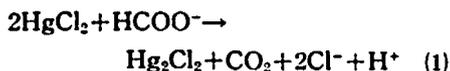
* 旭化成工業技術部 延岡市長浜町雷管工場気付

不純アセトン 150 ml, 不純アセトン 150 ml に塩素酸カリ 15 g を添加したものを、不純アセトン 150 ml に、硝化綿を 2 g 溶解した3つの試料を三角フラスコに入れ、密栓をほどき、8~10月期の直射日光に露光して露光時間と酸分の生成の関係を求めた。酸の定量は、露光した試料を夫々 10 ml を採取し、100 ml になるまで水で稀釈し、水溶液中で 50°C の温度で30分間加熱して、水溶液中に酸分を溶出させ、1/100 規定のカセイソーダ溶液で、フェノールフタレンを指示薬として滴定した。

(2) ハン点分析

光分解を受けたアセトンを、ハン点分析によつて⁶⁾、生成した酸の確認を行なつた。試料溶液 1 滴をピペットで微量ルツボにとり、これに 10% の塩化第2水銀 1 滴と、緩衝溶液 1 滴を加え、混液を 100°C の空気浴中で光を遮断して蒸発乾固したのち、蒸発残分に水 1 滴で加えたのち、1/10 規定のアモニア水 1 滴を加える。

このさい、黒色または灰色の星色は水銀の生成を示すもので、次式の反応によつて蟻酸であることが確認される⁷⁾。



また、試料溶液 1 滴に、5% の硝酸ランタ溶液 1 滴と、1/100 規定のヨウ素溶液 1 滴と混合し、次で、1 規定アモニア水 1 滴をたらすと、醋酸塩が存在すれば青褐色の輪が数分後にあらわれ^{8) 9)}、醋酸を検出できる。

光分解を受けたアセトンを自然蒸発させて結晶性残渣を微量試験管にとり、ジフェニールアミンを少量加えて、パーナー炎上で加熱融解する。冷却後アルコール 1 滴を加えて溶かすと、醋酸が存在すれば青色に呈色する。

このとき、醋酸は次のごとく反応して、ロイコアニリンブルーを生成する。



このロイコアニリンブルーは、空気によつて酸化されてアニリンブルーとなる^{10) 11)}。

(3) 亜塩素酸の定量

塩素酸カリ 5 g を正確に秤量し、これを 100 ml の水に溶解し、蟻酸、醋酸、醋酸を夫々添加し、溶液の酸濃度を、夫々、1, 2, 3, 4, 5 規定としたのち、約

2~3時間放置して、チオ硫酸ソーダ法によつて亜塩素酸を定量した。また、塩素酸カリ 5 g と、ロダン鉛 5 g を 100 ml の水に溶解して、同様な実験を行ない亜塩素酸を定量した。

(4) アセトンの光分解生成物の熱的性質

不純アセトン約 100 l を 9~10月期の直射日光に露光したのち蒸発させ、光分解生成物を得た。この生成物を真空デシケーターに入れてアセトンを蒸発し去り、残渣を示差熱分析にかけて、熱的な性質を調べた。

更に、塩素酸カリ、又は、ロダン鉛95部と、アセトンの光分解残渣 5 部とを混合したもの、及び、ロダン鉛一塩素酸カリの等量混合物に、前記生成物を 5% 添加した試料についても、示差熱分析を行なつた。試料は夫々 100 mg 採取し、熱中性剤には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用い、加熱速度は 10°C/min とした。また、ロダン鉛一塩素酸カリの等量混合物、約 1 g 中に、示差熱分析装置の復熱伝対の一端を挿入し、他方は空気中にさらしたまま、これをレコーダーに接続し、ロダン鉛一塩素酸カリ混合物に、蟻酸、醋酸、醋酸をピペットで採取して数滴加え、熱的な変化を記録した。更に、ロダン鉛一塩素酸カリの等量混合物に、前記有機酸を夫々、1, 5% 添加して、この試料 200 mg を示差熱分析にかけて、熱的な反応性を調べた。

(5) ロダン鉛一塩素酸カリ混合物と鉄の反応

ロダン鉛一塩素酸カリ点火薬、及び、ロダン鉛、塩素酸カリ単独を極軟鉄条の上において、R.H. 50, 80% の恒温デシケーター中に 20°C の温度で放置して変色の程度を調べた。また、鉄と反応して赤褐色に変化したロダン鉛を、塩素酸カリと 1:1 (重量比) で混合して、示差熱分析によつて、熱的な変化を追跡した。また、鉄と反応したロダン鉛一塩素酸カリ混合物の示差熱分析も行なつた。

(6) 不純物を混入した点火薬の反応性

ロダン鉛一塩素酸カリ混合物に、酸化第二鉄、四三酸化鉄を重量比で 10% 外添して、示差熱分析によつて発火までの熱的な性質を調べた。また、銅粉末、塩化第一銅、塩化第二銅、塩化第一鉄、塩化第二鉄を、10% 外添して、乾燥デシケーター、R.H. 90% の恒温デシケーター中に設置して諸変化を観察し、更に示差熱分析を行なつて、熱的な反応性を調べた。

3. 実験結果並びに考察

3.1 ロダン鉛一塩素酸カリ点火薬液中の酸分

ロダン鉛一塩素酸カリ点火薬液を長時間放置しておくとき酸臭を帯びてくる。特に日光にあてると分解が促進される。アセトン、硝化綿、塩素酸カリの夫々、アセトン単独、アセトン一硝化綿、アセトン一塩素酸カ

り、アセトン—硝化綿—塩素酸カリの系をつくり、生成する酸をカセイソーダで滴定した結果を Fig. 1 に示す。

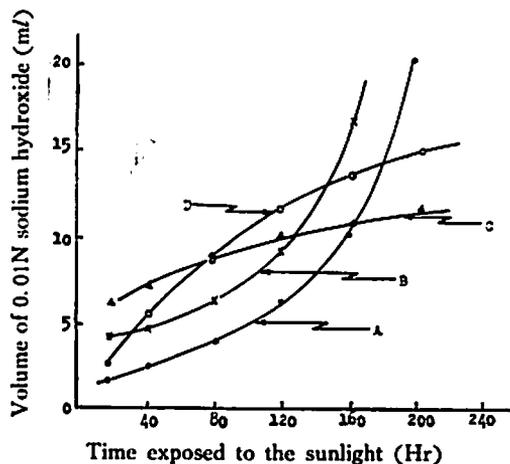


Fig. 1 The acidities of the acetone solutions exposed to the sunlight

Sample volume: 10ml

- A: Acetone, 150ml,
- B: Acetone, 150ml + Potassium chlorate, 15g
- C: Acetone, 150ml + Nitrocellulose, 2g
- D: Acetone, 150ml + Potassium chlorate, 15g + Nitrocellulose, 2g.

この結果から明らかなように、不純アセトンから生成される酸の量が多く、硝化綿を添加するときには、見掛上、酸の生成が抑制される傾向がある。しかし、日光照射時間が短い場合には、酸の生成速度は硝化綿が存在することによって促進される。ともあれ、不純アセトンを露光するときには、酸を生成することが明らかになった。

3. 有機酸による亜塩素酸の生成

アセトンの分解によって生成する酸を確認するために、ハン点分析を行なった。塩化第2水銀により黒灰色を呈することから、蟻酸を検出し、5%の硝酸ランタン溶液と 1/100 規定のヨウ素溶液を加えてアンモニアを滴下して青褐色の輪を生成することから、醋酸を検出した。また、ジフェニルアミンによって青色に呈色することから蔞酸を検出した。他の有機酸の反応は明瞭でなかった。

このように、アセトンを光分解することによって、主として蟻酸、醋酸、蔞酸が生成することが明らかになったので、ロダン鉛—塩素酸カリ点火薬に対して、どのような影響を示すかを調べるため、塩素酸カリの水溶液に有機酸を加えて、生成する亜塩素酸を定量した結果を Fig. 2 に示す。

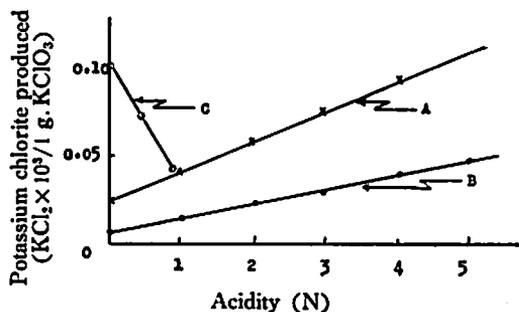


Fig. 2 Chlorite produced from the potassium chlorate in the organic acid solutions.

Organic acid

- A: Formic acid,
- B: Acetic acid
- C: Oxalic acid

グラフから明らかなように、蟻酸、醋酸では溶液の酸濃度が増すにつれて、亜塩素酸の生成量は増加するが蔞酸では逆に減少する。

しかし、ロダン鉛—塩素酸カリの系では、Fig. 3 に示すように、酸の濃度が高くなるにつれて、亜塩素酸の生成量は多くなり、特に蔞酸ではこの傾向が著しい。

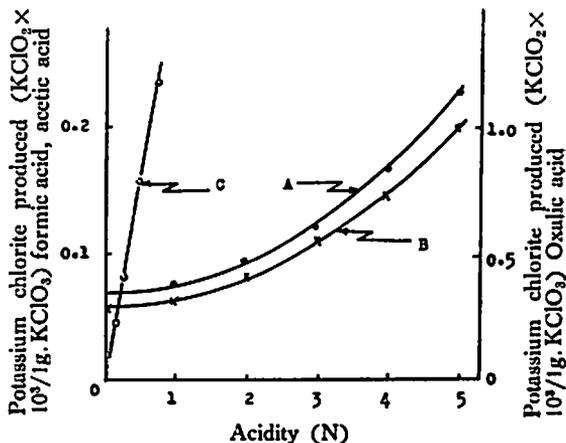


Fig. 3 Chlorite produced from the lead thiocyanate and potassium chlorate mixture in the organic acid solutions.

Organic acid

- A: Formic acid,
- B: Acetic acid
- C: Oxalic acid

このように、ロダン鉛が加わることによって、亜塩素酸の生成は多くなり、ロダン鉛が亜塩素酸の生成に対して触媒的な作用をするものと推論される。

ハン点分析で検出した 3 種類の有機酸については、ロダン鉛—塩素酸カリ系に於いて、亜塩素酸の生成する量は、蟻酸と醋酸が同一のオーダーであつて、蔞酸

は著しく多い。有機酸の種類によつて、亜塩素酸の生成量が異なる理由は明らかでないが、電離度¹²⁾は、酢酸が 20°C で 1.77×10^{-4} 、酢酸が 25°C で、 1.75×10^{-3} 、酢酸が 25°C で、 5.90×10^{-2} という値を示すことから、水素イオンの濃度が塩素酸カリの分解に影響を及ぼすと考えられる。

亜塩素酸は還元性物質とは非常に反応し易く、もしもこのように酸の生成によつて亜塩素酸が生成すれば、ロダン鉛の分解は促進される推論される。

3.3 アセトンの光分解生成物と点火薬の反応

不純アセトンを日光に長時間照射すると、約 0.02 ~ 0.05% の樹脂状の物質を生成する。光エネルギーによつてアセトン自体が重合したり、付加物をつくつて高分子物質を生成することも考えられるが、前報で考察したように、不純物の作用によるものと思われる。

このような生成物は、主として共轡二重結合を有する有機脂肪族に属し、しかも有機酸を含有しているがロダン鉛—塩素酸カリ点火薬の反応性にどのような影響を及ぼすかについて考察することは、保安上も重要である。

示差熱分析によつて、樹脂状物質の熱的性質及び、点火薬との反応性を検討した結果を Fig. 4 に示す。

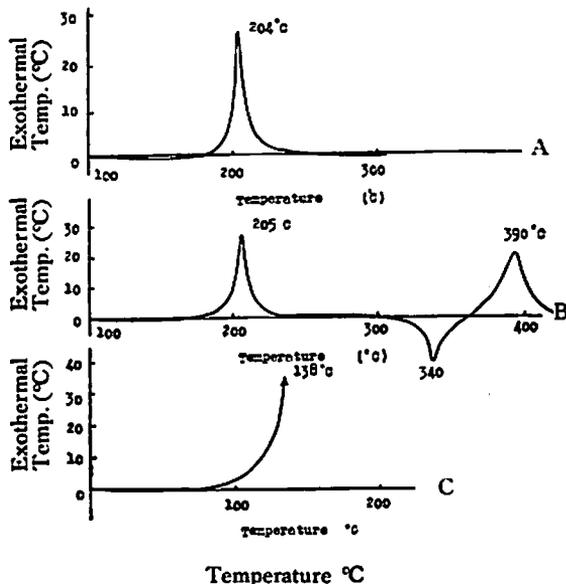


Fig. 4 DTA. curves of the photolysis product of poor acetone (A), potassium chlorate-photolysis product (B) and lead thiocyanate-potassium chlorate photolysis product (C).

Fig. 4・A は不純アセトンの光分解生成物単独の反応であつて、190°C までは熱的に顕著な変化はみられないが、190°C を越えると漸次発熱に転移し、このピークは 204°C である。

Fig. 4・B は、塩素酸カリ 95 部と、光分解生成物 5 部の混合物の DTA 曲線である。190°C で光分解生成物の発熱ピークがあらわれるが、この温度以下では塩素酸カリと発熱的な反応は行なわれない。330°C から塩素酸カリの溶融に伴う吸熱があらわれ、370°C より漸次発熱分解を行なう。この温度は、塩素酸カリ単独の場合よりも 30°C 低い温度であるが、DTA 曲線からも明らかのように、塩素酸カリと樹脂状物質とは急激な爆発的な反応は行なわれない。

Fig. 4・C はロダン鉛—塩素酸カリの等量混合物 95 部と、光分解生成物 5 部とを混合したものの、DTA 曲線であつて、発熱に転移する温度及び発火点は 10°C 以上低下する。

このように、不純アセトンから得られる樹脂状物質はそれ自体では発火性をもたないが、ロダン鉛—塩素酸カリに添加するときには、系の発火反応をおこし易くする傾向がある。

光分解生成物をハン点分析によつて分析すると、炭酸、酢酸、酢酸、酢酸が検出された。こうした有機酸を既へのべてのように、塩素酸カリを分解して亜塩素酸を生成する。もしも、塩素酸の生成が多ければ、ロダン鉛と急激な反応を生起して発火することも考えられる。

ロダン鉛—塩素酸カリの等量混合物にこうした酸を添加するときの熱的な変化を示差熱分析によつて調べた。熱中性剤中に挿入する熱伝対の一端を大気中にさらしておき、他の一方をロダン鉛—塩素酸カリ混合物 100 mg 中に挿入して、ピペットで蟻酸を少量採取してこれを試料中に滴下し、熱的な変化を記録したものが Fig. 5 である。

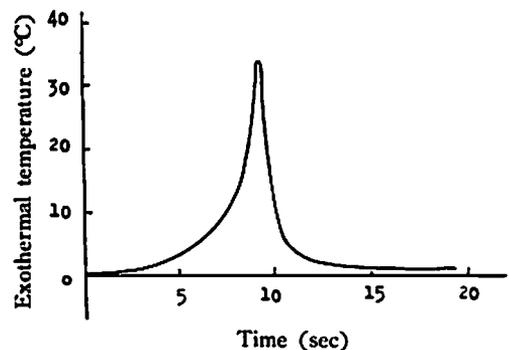


Fig. 5 Thermal change of the lead thiocyanate-potassium chlorate priming composition at the time of adding the formic acid.

蟻酸を添加することによつて、系は黄色の生成物を遊離して爆発的な分解を行なう。同様な現象は、醋酸、蔞酸を添加した場合にも認められる。もしも、発熱の過程で系に充分な熱エネルギーが蓄積される場合には、ピーク点において発火する。有機酸の濃度が充分高い場合には、ロダン鉛が分解されて硫黄が遊離され、これが亜塩素酸と急激な反応を行なうことが考えられる。

蟻酸、醋酸、蔞酸を夫々アセトンで希釈して、ロダン鉛一塩素酸カリの等量混合物に添加し、酸の含有率が、1.0及び5.0%になるようにして、アセトンを蒸発させて、示差熱分析を行なつて熱的な変化を調べた。

蔞酸を添加したときの DTA 曲線を Fig. 6 に示す。酸を 5% 添加したときには、70°C 附近から発熱を開始し、84°C で発火する。1% の場合には、60°C 附近から発熱をはじめ、95°C でピークとなり、一旦この反応が終つたのち、再び 150°C 附近から発熱に移り 170°C で発火する。

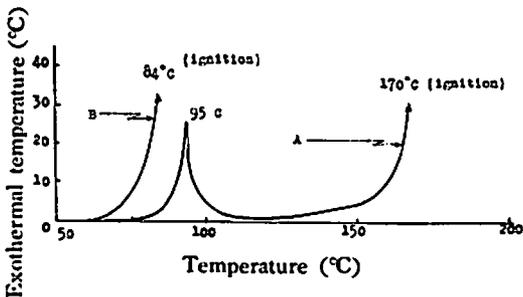


Fig. 6 DTA. curves of lead thiocyanate and potassium chlorate priming composition added oxalic acid
Amount of oxalic acid added
A : 1%, B : 4%

最期の発熱反応は、ロダン鉛と塩素酸カリの反応によるものであるが、100°C 以下の発熱反応は明らかに酸の影響によるものである。

蔞酸の濃度が 1% の場合には、100°C 以下で発熱するが発火には到らない。しかし、5% の酸を含有するときには発火することから考えると、低温において反応するロダン鉛、塩素酸カリから有機酸によつて分解して生成する硫黄、及び亜塩素酸の量が、1% の酸含有量では、系全体を発火させる量に達しないためであろう。

Fig. 6 には蔞酸の場合を示したが、醋酸では 5% 添加する場合には、蔞酸 1% と同様な DTA 曲線が得られる。勿論、このような有機酸を添加したロダン鉛

一塩素酸カリの発火点が 100°C 近傍で発火しない場合には、ロダン鉛一塩素酸カリの発火点よりも若干低い温度で発火することは、どのような酸を使用した場合でも変わらない。

以上の結果から明らかなように、アセトンの光分解によつて生成する樹脂状の物質中に含まれる有機酸がロダン鉛、及び塩素酸カリの分解を促進し、このため発火点が低下するとみなされる。

不純アセトンでも、光分解生成物の量は微少なものであるが、点火玉としたあとに残存する性能の確保や安定性の点からも好ましくなく、実用上なるべく精製したアセトンを使用するか、または、こうした物質を生成しない溶剤を使用するなどの対策を示唆できる。

3. 4 不純物による安定性の低下

ロダン鉛は鉄と非常に反応し易く、微少の水分が存在するときには、ロダン鉛を生成する。こうした問題は特に鉄脚線を使用した電気雷管の点火玉性能の劣化や不安定化に関連する。

即ち、点火薬を電橋に塗布したのち、鉄脚線とロダン鉛と反応して、点火薬としての性能を失うことや、反応過程において不安定な化合物を生成する場合には種々な危険性も生じてくる。

ロダン鉛単独、ロダン鉛一塩素酸カリ混合物を、R. H. 85% の恒湿デシケーター中で鉄板上に一昼夜放置すると、これらはいずれも赤褐色に変化してロダン鉄の生成が認められる。

このような変質したロダン鉛を、塩素酸カリと 1 : 1 (重量) に混合して、示差熱分析を行なうと、Fig. 7 の DTA 曲線が得られる。

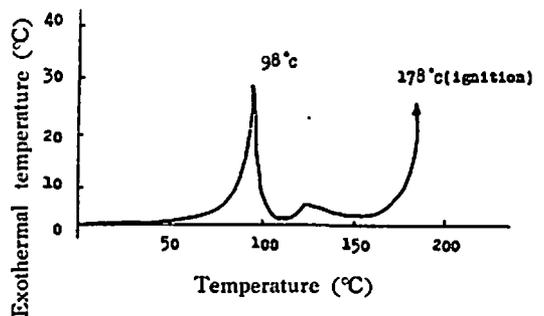


Fig. 7 DTA. curves of lead thiocyanate and potassium chlorate priming composition reacted with iron.

Sample weight : 500 mg
Heating rate : 5°C/min

95~100°C で一旦発熱反応を生起し、160°C より再び発熱してロダン鉛-塩素酸カリの発火点に近い、178°C で発火する。95~100°C の発熱過程で、系に充分な熱エネルギーが蓄積されるときには、100°C 近傍で発火することも考えられる。

ロダン鉛-塩素酸カリ混合物を鉄板上に放置するときにも、ロダン鉛はかなり変質するが、R.H. 68% の温度で、2 昼夜鉄板上に放置したロダン鉛-塩素酸カリ混合物の DTA 曲線を Fig. 8 に示す。

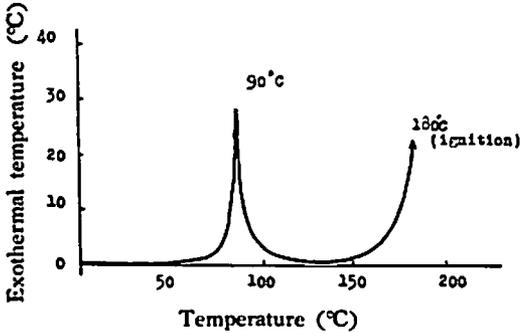


Fig. 8 DTA. curve of the lead thiocyanate and potassium chlorate priming composition Stored on the iron plate for 2 days
Sample weight: 500mg,
Heating rate: 5°C/min.

この結果から明らかなように、ロダン鉛は鉄と反応してロダン鉄となり、ロダン鉄を混入した点火薬は熱的に鋭敏な状態を示す過程がある。

不純物として、酸化鉄が混入された場合の影響を調べた。酸化第二鉄と、四三酸化鉄をロダン鉛-塩素酸カリの等量混合物に夫々 10% 外添し、示差熱分析によって熱的な反応性を調べた。この結果を Fig. 9 に示す。

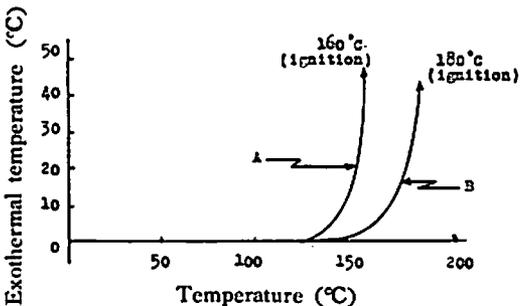


Fig. 9 DTA. curves of lead thiocyanate and potassium chlorate priming compositions added to the iron oxide
A: Fe_2O_3 , 10%, B: Fe_3O_4 , 10%
Sample weight: 500mg
Heating rate: 5°C/min

上記 DTA 曲線から明らかなように、酸化第二鉄を添加する場合には発火点が低下するが、四三酸化鉄では殆ど未添加の場合と変わらない。

金属塩化物を混入する場合には、例えば、塩化第二鉄を混入しても混入する場合には、例えば、塩化第二鉄を 10% 混入しても乾燥状態では変化はない。しかし、R.H. 90% の恒湿デシケーター中に放置すると、数十秒で自然発火する。同様な現象は塩化第二銅でも見受けられる。

金属自体が、何等かの作用によって、ロダン鉛-塩素酸カリ混合物の発火反応を促進する効果があるかどうかを、銅粉末、塩化第一、第二銅を夫々 10% 外添して、示差熱分析を行なつて熱的な変化を調べた。この結果を Fig. 10 に示す。

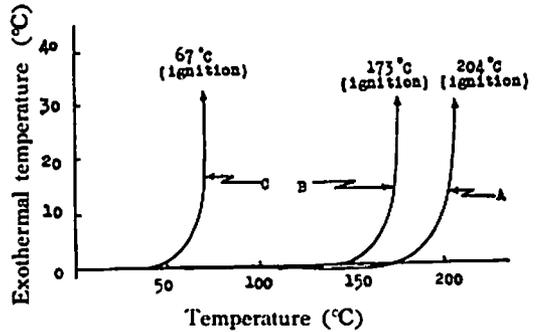


Fig. 10 DTA. curves of lead thiocyanate and potassium chlorate priming compositions added to the copper powder and copper chloride
A: Cu powder, 10%,
B: $CuCl$, 10%
C: $CuCl_2$, 10%
Sample weight: 500mg,
Heating rate: 5°C/min

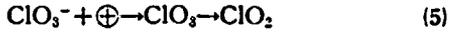
塩化第二銅を添加するときには、67°C で発火するが、銅粉末を添加する場合には逆に発火点は高くなる。

金属塩化物を添加するときには、ロダン鉛と塩素酸カリは微量水分によって促進される傾向が大きい。塩化亜鉛、塩化鉄でも銅の塩化物と同様な傾向が見られ塩化鉄のような吸湿性のものでは、場合によっては発熱的な分解を生起する場合がある。

こうした酸化物、塩化物の影響について考察すると金属酸化物では、特に微量水分によってロダン鉛-塩素酸カリの発火反応が促進される傾向が大きい。例えば、3 価の鉄塩では、微量水分の存在によって、高温水蒸気による水素の発生と同様な機構を考えると、次の反応が考えられる。



このような反応がおこつて、プラスの荷電をもつた水素イオンが生成するときには、これが塩素酸イオンと反応して、



を生成することが考えられ、塩素酸及び二酸化塩素の生成が考えられる。二価の鉄イオンは、比較的安定で



の反応はおこりにくい。

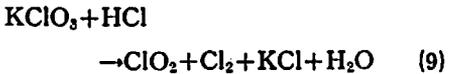
金属塩化物の多くは、酸性塩化物であつて、次の機構でロダン鉛—塩素酸カリ混合物の発火反応が促進されると見なされる。



または、



このようにして生成する塩酸によつて、塩素酸カリを分解して、二酸化塩素を生成する。



この過程で、塩素酸が生成すると



となり、二酸化塩素や亜塩素酸が、ロダン鉄と反応して活性中心を生成し、系全体の発火を容易にする。勿論、生成した塩酸によつてロダン鉛も分解されて、この反応は更に容易となる。

以上、定性的な実験ではあるが、ロダン鉛と塩素酸カリの反応は、不純物や、溶剤、バインダーの分解生成物によつても促進され、ロダン鉛は金属と反応して安定性が低下したり、金属塩類によつて反応が促進されることから、こうした不純物に対する充分な配慮を性能の確保の上からも、又、保安上からも払わなくてはならない。

4. 総 括

ロダン鉛—塩素酸カリ点火薬の安定性について、主として外的な不純物の影響について考察した。点火薬液とするとときに使用するアセトンやバインダーの分解によつても、点火薬の安定性は低下し、場合によつては非常に危険な状態をとることもあり得る。

工業用の不純アセトンを日光にあてると、酸の生成が認められ、塩素酸カリを加えることによつて酸の生成は増加する。不純アセトンから生成される酸は、主

として、蟻酸、醋酸、酢酸であつて、塩素酸カリの水溶液にこのような酸を添加する場合には、亜塩素酸、あるいは二酸化塩素を生成する。

酸の濃度が高い場合には、ロダン鉛も分解し、分解生成物が還元性であることから、塩素酸カリの分解によつて、生成する亜塩素酸や二酸化塩素と激しく反応することが予測され、このような状態にある点火薬の感度は非常に鋭敏である。

アセトンを光分解して得られる蒸発残渣の樹脂状物質の中にも、前記した有機酸が含まれるので、これがロダン鉛—塩素酸カリ混合物中に残存する場合には、不安定な状態となり、性能の劣化、取扱い中の危険性を増加する。

したがつて、電気雷管等の製造では、点火薬のバインダーや溶剤などが点火薬と相互反応性をもたないもの、及び、バインダーや溶剤の分解生成物が点火薬の分解を促進しない物質を選定すべきであつて、ロダン鉛—塩素酸カリの系では、ゴム系のバインダーや、溶剤としてはトルエンあたりが好ましい。

ロダン鉛と鉄とは非常に反応し易く、特に微少水分の影響によつて反応が促進される。ロダン鉄を混入した点火薬は、熱的に鋭敏な状態が依存する。したがつて、鉄脚線を使用した電気雷管等では、特にロダン鉛との反応を防止するような処置をほどこす必要があり完全にメッキするか、または被覆することによつて、点火薬と直接鉄とが接触しないような対策が必要である。また、点火薬液の製造容器などについても配慮しておかなくてはならない。

このほか、金属塩化物や塩化物が混入される場合の安定性について実験を行なつた。いずれの場合にも微少水分の影響によつて点火薬の分解を促進する効果があられ、四三酸化鉄ではプロトンを生成することによつて、塩素酸カリが分解されて系を励起し、金属塩化物では、加水分解によつて、生成する塩酸によつて、塩素酸カリ、あるいは、ロダン鉛を分解して、安定度が低下する。

特に、酸の作用があると塩素酸カリから亜塩素酸や二酸化塩素を生成して、激しい酸化反応を行ない、系の発火を容易にする。ことに、多価の金属塩が塩素酸カリに混入されることは、安定性の点から好ましくなくロダン鉛—塩素酸カリ混合物に限らず、塩素酸カリを主剤とする起爆薬類では、こうした不純物の混入を防止することが必要である。

追記：本研究を行なうにあたり、御指導、御支援を賜つた九州工大、吉田、長田教授、旭化成、火薬技術部長、東島氏、雷管工場長、大久保氏に対し厚く御礼申し上げる。

文 献

- | | |
|---|---|
| 1) 広瀬定治, 本間邦夫, 特公, 昭29—6748 | 8) H. Kimstedt, Z. anorg. chem., 42, 1107 (1953) |
| 2) 平出保美, 江本隆一, <i>ibid.</i> , 昭34—2643 | (1927) |
| 3) 木下四郎, 加藤清視, <i>ibid.</i> , 昭34—3240 | 9) B. Steiger, Microchemie, 22, 227 (1937) |
| 4) 大久保次郎, 山本一元, 実公, 昭36—33998 | 10) F. Feigl and E. Silva, Drug Standards, 23, 113 (1955) |
| 5) 山本一元, 工火誌, 25, 135 (1964) | 11) K. Karrer, "Organic Chemistry, 4th Engl. ed.," p. 614 New York 1950 |
| 6) F. Feigl, "Spot Test in Organic Analysis." 邦訳, 野村祐次郎, "有機ハン点分析" p. 341, 343, 354, 共立出版, 1958 | 12) 亀山正人編, "電気化学便覧", p. 134, 丸善, 1953 |
| 7) J. W. Hopton, Anal. Chim. Acta., 8, 429 | |

Behaviours of Primary Explosives X

"Hazardous Property of Lead thiocyanate and Potassium chlorate mixture"

Kazumoto Yamamoto*

Hazardous properties of the priming composition of lead thiocyanate-potassium chlorate mixture added to impurities were investigated in this paper.

The stability of the priming composition may be reduced by the decomposition products of the solvent and binder used for the solution of the priming composition.

Acetone usually used for the solution of the priming composition, forms the organic acids, such as formic acid, acetic acid or oxalic acid, by the irradiation of the sun light.

It may be dangerous that these acids react with the potassium chlorate to form potassium chlorite or chlorine dioxide. Photolysis of acetone of inferior quality also results in the formation of such organic acid.

The reaction of lead thiocyanate and iron takes place very easy to produce ferric thiocyanate at moist condition. The sensibility of the lead thiocyanate potassium chlorate mixture contained in ferric thiocyanate is so high that it may be initiated by the slight application of heat energy.

Moreover, the effect of the metallic powder and metallic oxide and metallic chloride is investigated when they are contained in the priming composition.

Addition of a small quantity of copper powder to the lead thiocyanate-potassium chlorate does not affect apparent sensitivity. In the case of copper chloride, however, its heat sensitivity is sharp, and it takes place spontaneous ignition in a moist condition.

Potassium chlorate reacts with the hydrochloric acid which is produced by the hydrolysis of metallic chloride to form potassium chlorite and chlorine dioxide. Lead thiocyanate-potassium chlorate becomes unstable because lead thiocyanate is oxidized with these chlorites which have very strong oxidizing effect.

(* Research Laboratory for the Department of Explosives, Asahi Chem. Ind. Co. Ltd., Tokyo, Japan)