

窒化鉛の結晶に就て

(昭和23年4月2日 受理)

會員 又 木 武 一 *

I 緒 言

従來発見せられたる起爆薬はその数多きも製造及使用上の見地より現在工業用雷管に使用可能なるものは、雷汞、窒化鉛、及レゾルシン鉛等數種を數へるに過ぎず。此の三種の起爆薬は各々特徴を有し、その使用方面に特殊性を有すれども、その中窒化鉛は起爆力最大にして雷汞の約10倍の威力を有し工業用雷管の起爆剤として最優秀なるものであるが、摩擦感度鋭感なる爲、製造並に取扱中爆發の危険多く、従來幾多の事故を生起せる爲其の使用範囲狭き嫌ひあり。故にこの原因を除去する爲窒化鉛の各種結晶に關し研究し、性能優良にして安定なる α 型結晶の多量生産を計らんとす。實驗結果は寫眞、圖面極めて多きも大部分は之を省略し、要點のみを記載せり。

窒化鉛の結晶は他の起爆薬と異り、斜方晶系に屬する安定なる α 型結晶と單斜結晶系に屬する不安定なる β 型結晶の2種類存在す。

α 型結晶は斜方晶系に屬する多面体の安定なる結晶にして、Frank Douglas Miles氏 (Journal of the Chemical Society 1931) が Xray Spectrometer を用ひて求めたる結晶模型は圖1にして結晶軸の比は

$$a : b : c = 0.586 : 1 : 1.435$$

なり。單一結晶の軸の長さは次の如し。

$$A = 6.64\text{\AA} \quad B = 11.34\text{\AA}$$

$$C = 16.25\text{\AA}$$



單一結晶の容積は 1223.7\AA^3 にして單一結晶は12個の分子を含み各分子間の距離は 2.835\AA 、比重は4.71なり。 α 型結晶はその儘放置するも何等變化を起すことなく、暗所に置けば長期間貯蔵するも何等變化を認めず。

β 型結晶は單斜晶系に屬する平偏なる結晶

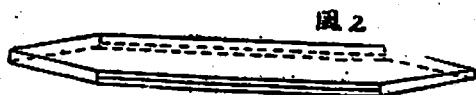
にして結晶模型は圖2にして結晶軸の比は

$$a : b : c = 0.578 : 1 : 1.993$$

なり。單一結晶の各軸の長さ次の如し

$$A = 5.10\text{\AA} \quad B = 8.38\text{\AA}$$

$$C = 17.69\text{\AA}$$



角Bは $90^\circ 49'$ にして單一結晶は8個の分子を含み比重は4.93なり。 β 型結晶は光線を避けて、冷所に貯蔵せば變化することなく、又大なる結晶を作り之を小刀等にて切断するも何等變化を起すことなく、安定なれども、溫度を高め又は酸等が極微量にても共存せば容易に α 型結晶へと變化す。且 260°C に於ける β 型結晶の分解速度は α 型結晶の約20倍大なるを以て β 型は一部分に分解を生起せば容易に爆發へと轉移する爲、一般に不安定と見做さる。故に安全なる方法に依り模型通りの立方体の α 型結晶のみを多量生産し得れば、従來の問題を一舉に解決する事可能なるを以て第一段として窒化鉛各種結晶の生成條件を求めたり。

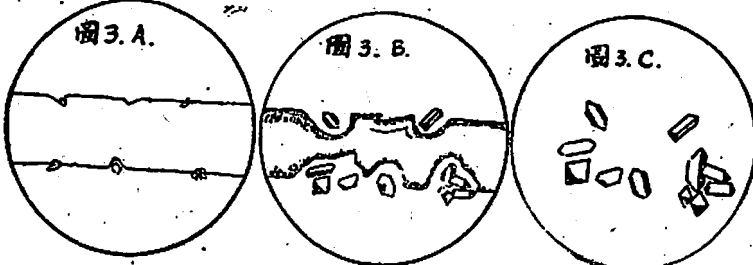
II 各種結晶の生成條件

窒化鉛は普通窒化曹達若くは窒化水素酸の水溶液に醋酸鉛又は硝酸鉛の水溶液を加へて複分解を行へば生成すれども反應條件に従ひ外形を異にする各種の結晶を得たり。但し反應條件を一定にする爲反應液の溫度は $15 \sim 20^\circ\text{C}$ の常溫に於て各種濃度の醋酸鉛溶液を攪拌しつつ、之に各種濃度の窒化曹達溶液を加へて複分解を行ひ沈澱物の結晶を顯微鏡にて調査せり。其の結果窒化鉛の結晶として、セロファン狀、十字型、木の葉狀及ゴム狀結晶の5種類を得たり。以下其の各結晶に就き詳細に記載す。

(イ) セロファン状結晶

濃度0.3%以下の醋酸鉛溶液を靜に攪拌しつつ、之に2~5%の窒化曹達溶液を除々に加ふれば最初液は乳濁して沈澱を生ぜざるも數分後には紫狀の輕き結晶を無數に生成す。此の結晶は總て無色透明なる厚味0.001耗程度の極めて薄き帶狀のセロファン類似の結晶にしてX線寫眞に依る結晶系調査の結果之はβ型結晶なり。之をセロファン状結晶と命名す。

此のセロファン状結晶を顯微鏡にて擴大せば圖3.Aに示す如くその周邊に沿うて小さな異型結晶の核が點在す。之を其の儘放置せば



異型の結晶核は次第に成長し、セロファン状結晶は次第に侵蝕せられて、一時間後には圖3.Bに示す狀況を呈す。尙その儘放置せば異型の結晶核はセロファン状結晶を喰ふが如くに成長を續け、一日後には圖3.Cに示す如く、セロファン状結晶は全く消滅して、成長せる異型結晶のみを残す。此の異型結晶は前述のα型の模型に類似し、X線寫眞に依る結晶系調査の結果之はα型結晶なり。即ちβ型のセロファン状結晶はその儘放置する事に依り次第に變形して最後には總て立方体のα型結晶に變形せり。

之は全く新しき反應にしてβ型結晶はα型結晶に變化し易き事を實際に確認し得たり。

尙セロファン状結晶の生成は反應に關係する三要素即ち水、醋酸鉛、及窒化曹達の三成分系に於て水分が99.6%以上を有する事を絶對必要條件とする爲之は稀薄溶液間の反應である。

生成せるセロファン状結晶はプレートの上に置いて上方より壓縮するも破壊せらるる事なく又水と共に強く攪拌するも爆發を生起する事無きを以て、この種の純粹なβ型結晶のみにては劇合に安定なる事を認む。又セロファン状結晶のα型結晶への變化速度は、水のみの存在に於ては極めて遅きも酸が存在する

時、又は溫度を上昇せしむる場合には變化速度著しく促進せらるるを以て、特に酸類は共存せざる如く注意する要あり。

窒化鉛製造時濃厚なる溶液を使用して反應を行へば反應後母液中には酸が存在する爲、母液より析出せるβ型結晶は此の酸に依り急速にα型結晶に變化する結果爆發を起す危険多きを以て複分解により窒化鉛を製造する場合には結晶生成後母液は速やかに分離したる後結晶は充分に洗滌し酸を充分に除去するを要す。從來製造時屢々爆發を生起したるは主として結晶の酸除去が不充分なりし點に原因するものと思はる。

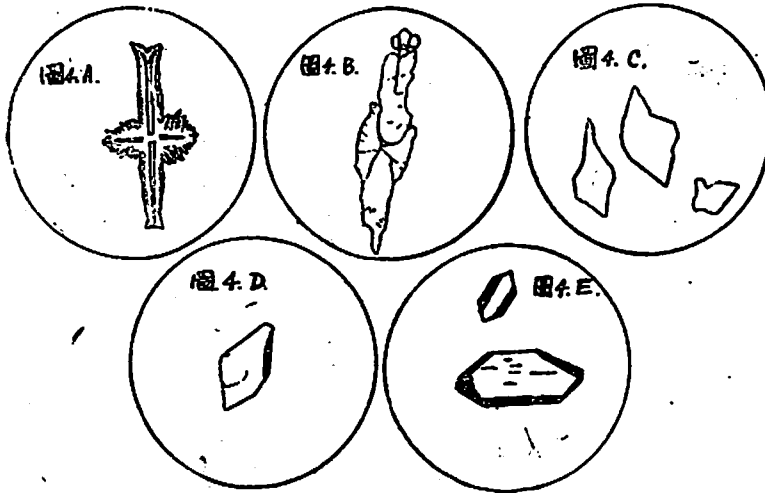
窒化曹達の代りに窒化水素酸を使用するも、水分多き場合には同様セロファン状結晶を得らる。

(ロ) 十字型結晶

醋酸鉛の10%溶液10ccに窒化曹達の25%溶液60ccを加ふれば

白色雲狀の沈澱物を生成す。之を顯微鏡下に擴大せば、圖4.Aに示す如き切込周圍に多き扁平なる十字型結晶にして反應溶液の濃度を増加するに従ひ結晶は小さくなる傾向あり。此の十字型結晶は厚味薄き結晶なれどもセロファン状結晶より厚味を有し、プレート上にて壓するも破壊せず。又約40°Cにて乾燥するも變化なし。X線寫眞に依りて結晶系を調査せる結果斜方晶系に屬しα型結晶なり。乾燥せる十字型結晶は周圍に切り込み多く十字型を呈する爲互に密着し容器の壁面に附着する爲取扱上不便なるのみならず、火工品として壓搾成型する際摩擦等に依り發火爆發を生起する危険多し。

此の十字型結晶は醋酸鉛溶液の濃度3%以上のものを使用する場合に生成せらる。此の十字型結晶は其の儘又は水中に放置するも何等結晶に變化を生ぜざるも之を醋酸鉛の飽和溶液中に放置せば、其の速度速きも次第に變形して、模型に示す如き立方体のα型結晶に變形する事を顯微鏡に依り確認せり。即ち最初の結晶は圖4.Aなれども之を15°Cにて醋酸鉛の飽和溶液中に放置せば、半日後には圖4.Bに示す如く結晶周圍の切り込みは消失し丸味を帯び結晶内部の縦横の筋も減少す。更に一日後には圖4.Cに示す如く丸味は次第



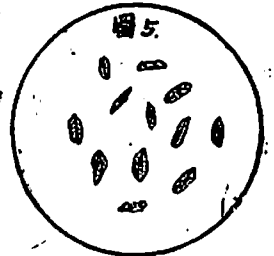
に直線と爲り角を生じ菱形に近づくと結晶の厚味は尙薄し。二日目からは次第に結晶の厚味を増加し、三日後には圖4. Dに示す如く菱形は六角形に近づき結晶境界面の黒色部分増加に依り厚味の増加せる事を認む。結晶は更に變形を續行し五日後には圖4. Eに示す如く完全に立方体の α 型模型に變形す。以上の各結晶變形は毎日之を顯微鏡寫眞に撮影せしが圖4. は其の代表として寫圖せるものなり。

完成せる立方体の結晶はX線寫眞調査の結果 α 型結晶なり。之はセロファン狀結晶の變形と異り外形を異にする α 型結晶間の變形にして。最初 α 型結晶が異常の方向に成長して生成せる十字形結晶が醋酸鉛の飽和溶液に溶解すると同時に各結晶軸間に一樣なる生長を行ふ結果、模型に示す如き立方体の α 型結晶に變形せるものと思ふ。此の變形速度は醋酸鉛溶液の濃度小なる程遅し。又醋酸鉛溶液中に少量の醋酸を加ふれば、變形速度は更に促進せらる。但し液温を上昇せしむる事は變形速度を促進すれども、空化鉛の一部が溶液中に溶解し β 型結晶の析出する機会あるを以て不可なり。

變形後の α 型結晶は立方体に近き爲極めてさらさらしたる結晶なるを以て容器等に附着する事なく取扱容易にして造粒の必要なく且洗滌の際結晶に附着せる不純物は充分に除去する事可能なるを以て純度高き空化鉛を得らる。然し以上の變形方法を利用して立方体の α 型結晶を製造する事は工業的少量生産には適せざるも希望通りの α 型結晶を稍々多量に製造する事は先づ成功し得たり。

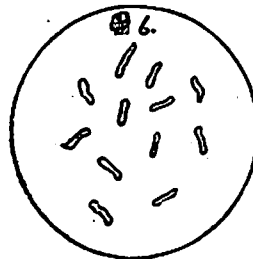
(ハ)木の葉狀結晶
3%以下の醋酸鉛溶液に反應計算量以下の空化曹達溶液を加へ且三成分系中水分が99.6%以下の場合には圖5. に示す如き結晶の内部に多数の縦筋を有する木の葉狀結晶を生成す。此の結晶をプレート上に置き上部より壓力を加ふれば直ちに縦筋に沿ふて破壊せらるる爲實際製品として壓搾成型する

場合破損して爆發の危険多きのみならず破損せる結晶は形状不規則の爲容器等に附着し易く従て取扱上不便なり。又筋の間に不純物介在し洗滌により之を除く事困難なり。木の葉狀結晶をX線寫眞にて調査せる結果結晶は斜方晶形に屬し α 型結晶なり。然るに此の結晶はその儘空中又は水中に放置するも變化なく又醋酸鉛の飽和溶液中に放置するも十字型結晶の如く立方体の α 型結晶に變形する事困難なり。故に木の葉結晶は生成せざる如く工夫するを要す。



(ニ)ゴム狀結晶

醋酸鉛溶液に對し反應する計算量より過剰の空化曹達液を加へて複分解を行へば圖6. に示す如き不定形のゴム狀結晶を生成す。此の結晶の大きさは十字型結晶の約 $1/4$ にして各種結晶中最小にして微粉末なる上、太さ



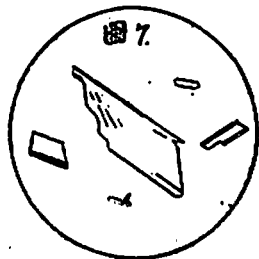
一様ならざる爲容器等に附着し易く取扱上不便なるのみならず、壓搾の際摩擦等に依り發火爆發を起す危険多し。反對に空化曹達溶液中に醋酸鉛溶液を注加する

場合にも同様ゴム状結晶を生成す。即ち醋酸鉛に對し、反應計算量より過剰の窒化曹達を使用する場合にゴム状結晶生成せらる。X線寫眞に依る結晶系調査の結果ゴム状結晶はα型結晶なり。

此の結晶を醋酸鉛の飽和溶液中に放置せば速度遅きも次第に變形し、一週間後には模型に近き立方体のα型結晶となる。

(ホ) 鋸齒状結晶

以上の實驗は總て常溫に於て行ひたるも次に溫度を上昇せしめて實驗を行ひたり。即ち各々60°Cに加温せる5%の醋酸鉛溶液と2%の窒化曹達溶液とを反應せしめ、沈澱物を濾過したる母液を少量ピーカーに入れ鐵器中にて靜かに放冷せしに30°C附近より新結晶を析出し、常溫(15°C)に至り多くの沈澱物を生成せり。この實驗五回の中一回は放冷中、自然爆發を起し、ピーカーは粉碎したるも鐵器には損害を認めざり



き。依て爆發せざりし沈澱物を顯微鏡にて調査せるに圖7、に示す如く鋸齒状の無色透明なる割合に厚味を有する結晶にして其の大きさは十字型結晶の約20倍に相當し極めて大なり(實測長2~3耗)。此の大なる結晶はX線寫眞の結果β型結晶にして其の間に小さなα型結晶點在す。之は一度生成せるβ型結晶がα型結晶に変化せるものなり。即ち母液より析出する結晶中にはβ型結晶が存在し、之がα型結晶に変化する速度急なりし爲自然爆發を生起せるものと思ふ。故に前述せる如く複分解に於て窒化鉛生成後母液共存せばβ型結晶を生成し之が酸の存在に依りα型結晶へと急激なる變化を起す結果爆發を起す危険あるを以て製造後母液を速やかに除去するを要す。之が安全なる製造法の要點である。

III. 各種結晶の性能試験

各種結晶中α型結晶、十字型結晶、「ゴム」状結晶の代表結晶に付各種試験を行ひたり。以下各試験成績の要點のみを示す。

(イ) 變色試験

窒化鉛の結晶を55時間日光に直射後純度を測定して純度低下より變色率を表はせる成績

下記の如くα型結晶最小にして厚味薄き十字型結晶最大なり。

α型結晶	變色率	9.3%
ゴム状結晶		15.7%
十字型結晶		23.1%

即ち變色率は結晶の厚味に略比例す。

(ロ) 純度試験

Thiele法に従ひ純度を測定せるに何れも99.6%にして成績良好なり。

(ハ) 發火試験

簡單なる發火試験法にして長さ1米の鐵棒先端に結付けたる紙片上に極少量(約0.05g)の試料を乗せバーナーにて靜かに加熱せしに何れも烈しき爆音を立てて發火し差異を認めず。

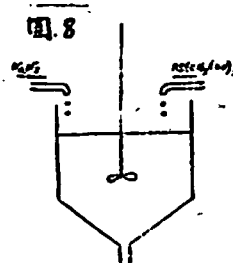
(ニ) 落錘感度試験

試料約0.023grを雷管蓋(銅製)に壓搾し、上部より569gの落錘を落下せしめ、各落高に付10發宛試験し完爆點及不爆點を求めたるに、何れも完爆點480耗、不爆點280耗にして各結晶間に差異を認めず。

IV. α型窒化鉛の多量生産法

前述の各種試験に於てα型試験に於てα型結晶は其の性能極めて良好なる成績を示したるを以て、之のみを工業的に多量生産する事に成功し得れば、窒化鉛の性能は著しく向上せられその工業的利用の範圍も著しく擴大せらるべし。

故にその目的に沿う如く各種實驗を施行せる結果次の方法を完成し工業的生産に成功し得たり。即ち圖8:に示す如き直径60釐、高さ



80釐の下部圓錐形の不銹鋼製反應器に15°Cの水を8分目程入れ羽根を有する木製攪拌機にて毎分100回轉の速度にて水を攪拌しつつ、溫度15°Cの醋酸鉛5%溶液

及窒化曹達2%溶液を各別の口より1分開100滴の割合にて滴下せしむれば、最初は沈澱を生成せざるも5分後には液一面に白濁し居れども、時間の経過するに従ひ次第に反應器の底部に白色沈澱を生成す。最初水中に浮遊せる白濁物を顯微鏡下に擴大せばセロファン状結晶にして、容器の底部に沈澱せる結晶

は 模倣類似の立方体 α 型結晶なり。この反應は窒化曹達と窒化鉛が水中に滴下せられたる場合、反應液は水の爲に薄められて稀薄溶液間の反應を起してセロファン狀結晶生成され、次に液の攪拌等に依り β 型結晶より α 型結晶への變形が行はるるも水多き爲全体として急激なる反應を呈する事なく除々に變形行はれ結晶軸の各方向に均一なる結晶の生長行はるる結果模倣類似の立方体の α 型結晶を連続的に沈澱するものと思はれる。

沈澱せる結晶はサイフォンを利用して外部に取出し濾布上に納めて母液を切り水洗せば洗滌は充分に行はれ作業安全にして理想的の結晶を連続的に得らる。更に反應器に水を加へて反應液を滴下せば繰り返して沈澱を得らる。一回約一時間の作業にて α 型結晶約200gを生産す。

反應は數百回行ひたるも總て危険なく行はれたり。特に反應途中の状況にて水中爆發を行ひたるに、水を上部に飛ばすのみにて反應器に異常を生ぜず。前項の性能試験に使用せる α 型結晶は以上の方法にて製造したるものを使用したる結果にして成績極めて優秀なり斯くして立方体の α 型結晶を工業的多量生産する事に成功せり。

次に更に鈍感なる結晶を製造する目的を以て上述の反應器中に水の代りに5%のゼラチン溶液を使用し前と同一方法にて反應液を滴下せり。沈澱せる結晶を見るに、立方体の α 型結晶は一個宛完全にゼラチンにて包まれ全体として球狀を呈し極めてさらさらしたる結晶にして取扱極めて容易なものとなれり。感度試験の結果此の結晶の不燃點は450耗、完燃點800耗以上にして落高は前述の立方体 α 型結晶の約2倍にして極めて鈍感なり。尙之を工業雷管及電氣雷管に裝填し、發火試験を行ひたるに何れも完燃せり。

窒化鉛を使用する雷管は雷汞と異り衝撃に依り發火せしむる使用法は無く、必ず火焰に依り發火せしむる事を必要とする爲取扱安全の見地より衝撃及摩擦感度は出来る限り鈍感にして火焰に依り完燃するを要す。此の見地よりゼラチンにて包まれたる α 型結晶は極めて理想的のものなり。

且反應は連続なるを以て多量生産可能にして造粒等の必要なく製造極めて安全なり。工業雷管若くは電氣雷管用窒化鉛として極めて完全なるものを得たり。

尙窒化鉛は光線に依り結晶の表面が分解するを以て上述のゼラチン溶液の中に赤色色素を混入せしに赤色の球狀窒化鉛が得られ性能は上述の球狀窒化鉛と同様にして且光線に依り分解を受けざる窒化鉛を得たり。

V. 結 論

1. 窒化鉛の結晶には斜方晶系に屬する安定なる α 型結晶と單斜晶系に屬する不安定なる β 型結晶とあり。
2. 窒化曹達と窒化鉛との複分解に依り窒化鉛を製造する際の反應條件を變化せしむる事に依り外形を異にするセロファン狀、木の葉狀、十字型、ゴム狀、及鋸齒狀の5種類の結晶を得たり。
3. 醋酸鉛、窒化曹達、及水の三成分系に於て水が99.6%以上の場合には無色透明なる極めて薄き帯狀のセロファン狀結晶を生成し之はX線寫眞の結果 β 型結晶なり。
4. セロファン狀結晶を其の儘放置せば次第に變形して一日後には立方体の α 型結晶となる。
5. 醋酸鉛溶液の濃度3%以上のものを使用する場合には十字型結晶を生成す。この結晶は α 型結晶なれども結晶周圍に切り込み多き十字型を呈する爲互に密着し易く取扱不便なり。
6. 醋酸鉛溶液の濃度3%以下にして且三成分系中水分が99.6%以下の場合には木の葉狀結晶を得。之は内部に縱筋多き α 型結晶にして僅かの壓力にて容易に粉碎され取扱上不便なり。
7. 複分解時計算量より過剰の窒化曹達を使用せばゴム狀結晶を生成す。結晶は極めて小さく且形狀不規則の爲互に密着し易く取扱不便なり。
8. 十字型結晶或はゴム狀結晶を醋酸鉛の飽和溶液中に放置せば次第に變形して一週間後には立方体の α 型結晶に變化すれども木の葉狀結晶は變化せず。
9. 60°以上の反應液にて複分解を行ひ沈澱物を濾過したる後母液を放冷せるに常溫に於て多數の厚味を有する大きな鋸齒狀結晶を得たり。之は β 型結晶にして速やかに α 型結晶に變形する爲實驗5回の中1回自然爆發を生起せり。故に反應後の母液は反應後速やかに除去するを要す。
10. 上に得たる各種結晶の性能を調査せるに

- 立方体の α 型結晶は最優秀なり
- 立方体の α 型窒化鉛を工業的多量生産する事に成功せり。即ち反應器中に水を入れ之を攪拌しつつ5%醋酸鉛溶液と2%窒化曹達液を各別の口より1分間100滴の割合にて滴下せば立方体の α 型結晶を連続的に生産する事を得。
 - 上の反應に於て水の代りに5%のゼラチ

ン溶液を使用せば立方体の α 型結晶がゼラチンにて包まれたる球狀の結晶を得たり。此の球狀結晶は從來のものに比し感度著しく鈍感にして工業雷管用窒化鉛として理想的のものなり。尙ゼラチン溶液中に赤色色素を加ふれば光線に依り分解困難なる赤色球狀窒化鉛を得らる。

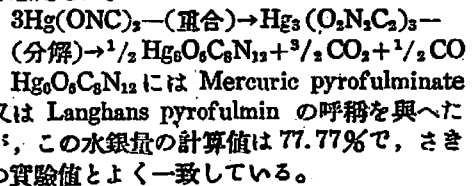
紹 介

海外の火薬研究情報 (抄録)

太平洋戦争中全く知られなかつた海外の情報、戦後米國占領軍當局の理解ある好意によつて贈られた諸情報により消息を得た。ここにその一部を紹介する。然し—その原報によつたのではなく、Chem. Abstract等によつたものが多いから、誤つて判断している點も少くないことを恐れる。集録は専ら東大難波助教の努力によるものであつて、同氏の勞に感謝の意を表する。

雷汞の發火點は古來多くの著者によつて種々の値が發表されている。その一つ最低の溫度132°Cは1895年 Hoitsma 氏の認めたもので歴史的に有名である。雷汞をこの溫度以下で加熱すると、一般に帶黄色の物質となり更に高溫度においても爆發又は分解しないことも周知の事柄である。P. Y. Narayama氏 (Current Sei. 13, 313-15, 1944)は96.3±0.2%純度の雷汞0.1gを100°及120°で加熱して分解機構を研究した。この實驗によるとその試料から發生したガスの全容積は標準状態で5.21±0.4ccであつて、これは雷汞3

モルにつき2モルの氣體が發生したことに相當する。なおガス生成物の分析はCO₂:COが3:1の割合に混合し、固體殘渣は褐色の輝かしい結晶でHgの含有量は77.57±0.2%であつた。この實驗結果から著者は次の過程を想定した。



雷汞の分解に關して L. R. Carl氏 (T. Franklin Inst. 240, 149-69, 1945)は新しい見解を發表した。雷汞は純粹状態でつくられることはない。製造の際も分解の場合も不純物が關媒となる。例へば水銀の硝酸溶液の代りに純HgNO₃を使ふと、C₂H₅OHとの反應は60°C以上に長時間おかねば起らない。又50°Cで貯藏するとき不純物の量が増加するにつれて分解は促進される。これらの事實は