

報 文

起爆薬類の爆発性：
主として結晶並に分子構造論的、量子化学的研究

(昭和28年9月7日受理)

鈴木 明

(旭化成工業株式会社)

目 次

I 起爆薬類の爆発性の研究の歴史的概観	VII 雷汞の結晶構造の解析
II 実験に使用した起爆薬類の合成並に調製	VIII 雷汞の結晶像を基礎とした其の諸性質及び爆発機構の考察
III 起爆薬類の衝撃感度 (主に低温部)	IX 起爆薬の爆発性の量子化学的研究
IV 起爆薬類の熱感度並に活性化エネルギー	X 総 括
V 起爆薬類の電橋電流に依る発火感度	XI 文 献
VI 起爆薬類の衝撃感度と結晶の第二次構造	

I 起爆薬類の爆発性の研究の歴史的概観

1. 起爆薬類の衝撃感度

衝撃感度は火薬類の最も著しい特徴の一つである。この感度の実測値は極めて多数求められているが、実測者と実測場所とを異にすると同一種の火薬でも値が変動し、再現性が悪い。又理論的に感度の解明を取扱ったものは少い。1932年 W. Taylor¹⁾、1939年には新美氏²⁾が夫々感度の理論式を提出し落錘の落高と温度との関係を各種の火薬類に就て求め、理論式の合理性を実証している。両者共温度は常温以上の割合狭い温度範囲で行っているので感度値の精度から考えて感度曲線を決定するには少々無理で、若し相当の低温部迄実測出来たならば両式のどちらがより普遍性を持つかが判るので興味深いし、又従来火薬学に於て低温時の感度の実測されたのは少いのでその点でも興味がある。

Taylor は更に衝撃による起爆薬類の爆発機構を摩擦化学的理論 (Tribochemical theory)³⁾ に依り説明した。この理論に依ると同一起爆薬に於て表面の極めて多い微粉末状の方が結晶粒子の粗なものよりも感度は鋭敏となる事が予想される。

2. 起爆薬類の熱感度

熱感度或は所謂発火点も火薬類の重要な一特性である。加熱に依る爆発の現象に就ても古くから多数の研究者により取扱はれて来た。

Patry⁴⁾ はクロノグラフ法に依り撮影した写真から次の事を確認した。

(1) 猛烈な衝撃 (雷管) に依り起つた爆発的分解は常に爆轟である。

(2) 温度上昇 (炎) に依り起つた爆発的分解は雷汞に於ては燃焼であり、鉛アジドに於ては爆轟である。従つて温度上昇に依つて起る爆発の性質に依り起爆薬類は次の2種類に分け得るとした。

(a) 雷汞の様な性質を持ったもの

(b) 鉛アジドの様な性質を持ったもの

種々な起爆薬の衝撃感度と発火点との実測資料が増加すると、これらを総合しそこに何等かの普遍的な規則性を発見しようと試みるのは当然である。

L. Woehler⁵⁾、Taylor 及び Rinckenbach⁶⁾ 等に依り多数の起爆薬の衝撃感度と発火点の実測値が与えられたが、何等の規則性の結論は引出され得なかつた。

3. 爆発機構の反応速度論的、結晶構造論的考察の導入

起爆薬の爆発は極めて瞬間的に起るので、この現象

から定量的な値を掴み出す事は困難である。故に何等かの方法でこの速度を制御し、吾々の測定可能な範囲内に引入れようとの試みが Garner 一派⁹⁾ に依り行はれ、或る程度成功した。即ち雷汞の発火点より低い温度での熱分解の研究から発火点以上の温度に於ける爆発の機構を究明している。

Garner 等は雷汞の結晶にスメカルクラック及びブロックが存在すると仮定し、更に雷汞の熱分解の連鎖反応は分枝型で、之は1個の雷酸イオンが分解して2個或はそれ以上のイオンを露出させる様なイオンの排列を結晶の中でなしているため起り得るとした。

熱分解から爆発に移るチャンスは2個の隣接するスメカルブロックの表面上の2枚の雷酸イオン層の同時的分解が起る場合と考えた。雷汞が果してその様な構造を有するか否かは実験的には確認していない。カリウムアジドが丁度巧くその通りに排列していることが結晶構造の解析で判つていて、雷酸イオンとアジドイオンとは類似性を有することからアジド類にあり得ることは雷酸塩にも当然あり得る。従つて雷汞も同じ都合のよい構造を持つていてと考えてよいのである。

之に対して N. Seménoff¹⁰⁾ は次の様に Garner の説を批判している。即ち Garner が前述の様な仮定を置かなければならなかつたのは熱分解反応の触媒作用を反応の最終生成物に受け持たせたため、彼の仮定の弱点は余りにそれが人工的なことである。比較的大きな速度で分解はするが、割合に安定な或る中間生成物が触媒作用を受け持つと考えると、Garner の説の様な複雑さは翳消すると論じている。

この両者の説を併せ考えるに Seménoff は中間生成物の触媒作用を仮定しているが、これは結局その存在を実証する事は出来ず、又結晶が加熱されて加速期に到り殆ど以上分解すると爆発不可能となる現象を説明する事が出来ない。これに反して Garner は新しい結晶学上の智識を導入しマイクロスコピックに考察し、種種な事実を解明する端緒を与えている。従つて彼の理論の弱点として Seménoff が批判した点を実験的に証明したならば雷汞の熱分解並に爆発の機構を更に一段と鮮かに解明し得る理である。かくして問題は起爆薬の結晶構造、結晶内の分子の排列等の焦点に到達した。

アジド類に於てはアンモニウム¹⁰⁾、カリウム並にナトリウム¹¹⁾、ルビヂウム¹²⁾、タリウム¹³⁾、シアムル酸トリアジド¹⁴⁾等に就て結晶構造分析が行はれた。1927年 Guenter¹⁵⁾ 等は各種金属のアジドの結晶構造を解析し、各原子間の距離の差を系統的に求めると、これ

ら塩類の感度を合理的に説明し得るとして研究を開始したが、構造解析それ自身が極めて困難であつたので遂に成功しなかつた。1931年 F. D. Miles¹⁶⁾ は、雷汞、鉛アジド及びトリートロルン鉛の結晶学的形態を研究すると同時に、X線的研究に依り単位細胞の大きさに其の中に納まる分子数を求めた。

然しその程度の結晶構造の知識では爆発機構解明の根拠とするには不十分である。

起爆薬が感度鋭敏となるのは、この物質が結晶を形成する時、各分子が歪を生ずると莫然と考え、而もこれが唯一の原因の様に考えて来た。然しこれを結晶構造の上から実証したものは殆んどなく、又結晶成長の理論からも結晶が成長する為に各分子が著しい歪を受けると考えられない。

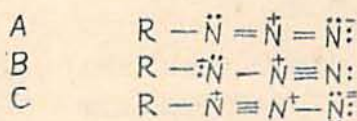
この様に考察して来ると依然として起爆薬の感度が鋭敏であるのは吸熱反応生成物であるから不安定であると言う従来の熱化学的説明に留まらざるを得ない。

4. 爆発性の量子化学的考察の導入

然し、L. Pauling¹⁷⁾ は量子共鳴なる概念を起爆薬の分野にも導入し、起爆薬の爆発性を量子化学的に考察する端緒を与えた。

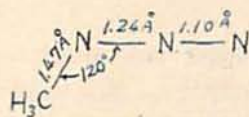
本研究の展開に必要なので稍詳しく紹介する。

カリウム或はナトリウムのアジドの様なイオン結晶に於てはアジドイオンは対称的な直線型にして両端の原子は中心原子から $1.15 \pm 0.02 \text{ \AA}$ の距離にあるが、今次の A, B, C の3種の構造間に共鳴し



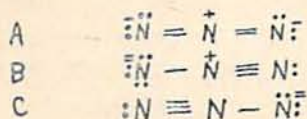
且つこれらは同程度の寄与をするものとすれば、原子間距離は 1.15 \AA となり実測値と完全に一致する。これに反し若し構造 A だけとすると 1.22 \AA という不良な値となる。

一方、共有結合分子であるメナルアジドの構造は



と考えられる。(これらの距離の標準誤差は 0.02 \AA 程度である。) シアムル酸トリアジド、トリアゾ水素酸等の共有結合型アジド基も同様な原子配置を示し、2個の N—N 距離は前者で 1.26 \AA 、 1.11 \AA 、後者で 1.24 \AA 、

1.13Åである。これらの結果は次のA, B, Cの3種の構造間の共鳴と考えると合致しないが、



Cを除きA, B間にだけ同程度の共鳴をしているものとする。計算値は夫々1.24Å, 1.12Åとなり良く合致する。Cの構造が存在し得ない事に依り隣接荷電の則律の意義が明瞭になる。

更にこの則律に依りアジドの共有型とイオン型との安定度に大きな差のある事が説明出来る。即ち共有型のアジドは2種の構造間に共鳴し、その共鳴エネルギーは25kcal/moleの程度(カルボキシル基其他)、イオン型の3種の構造間の共鳴エネルギーは約45kcal/moleであるから、共有型の方が約20kcal/mole丈不安定となる。この事から重金属アジドが極めて爆発性であるのに、アルカリ或はアルカリ土金属類のアジドが高温に至つて初めて爆発する程度に安定である事が理解される。

II 実験に使用した起爆薬類の合成並に調製

市販品を購入したものはその購入先を、文献記載の方法に従つて合成したものはその文献の出所を記するに止めた。

1. 雷酸塩

(1) 雷汞

(a) 粗製雷汞：日窒KKより購入したもの。外觀微黄褐色を呈する。チオ硫酸曹達定量法に依り純度は97.10%を得た。

(b) 白色雷汞：粗製雷汞を濃アンモニア水(濃度28%)に溶解飽和させ、これを醋酸水溶液(濃度5%)中に中和する迄加え沈澱したものを濾過洗滌す。純度99.42%を得た。

(c) 粉碎雷汞：粗製雷汞を「めのう」の乳鉢中に少量取り、これを蒸溜水で浸漬して約5分間粉碎し、炉過乾燥する。

(d) 単結晶雷汞：白色菱形板状にして大きさは1乃至1.5mm程度である。生成法は濃アンモニア水(濃度28%)中に粗製雷汞を溶解し、この溶液を濾過し不溶解分を除去した液を約0.1%醋酸水溶液中に注入し、微塩基性を呈するに至れば止め、これを暗所に静置すれば数日後上記の大きさの結晶が生成する。初めF. D. Miles¹⁸⁾の報告の通りに試みたが、成功しなかつた。

つた。

(2) 雷酸銀¹⁹⁾：白色針状結晶で絹糸状光沢を有し感光性は弱い。

(3) 雷酸加里²⁰⁾：白色盤状結晶

2. アジド類

(1) 鉛アジド：窒化水素酸水溶液中に醋酸鉛水溶液を滴加すると、白色の沈澱を生ずる。これを濾過乾燥する。この際光に当てないよう注意する。純度鉛分70.9%

(2) 銀アジド：2%のナトリウムアジドの水溶液中に約5%の硝酸銀水溶液を激しく攪拌しつつ滴加する。生じた懸濁液より乾酪状の沈澱を生ずる。これを濾過乾燥す。光にあてると直に暗紫色に変化する。

(3) 加里アジド：純粋なものを得るため計算量の窒化バリウムと硫酸加里とを複分解させた。複分解の結果生じた硫酸バリウムの白色沈澱を濾過する。濾液を真空蒸溜し大部分の水を滴出させ残液を湯煎上で蒸発し放冷して結晶を析出させる。これを再結晶す。

3. トリニトロロゼルシン鉛²¹⁾：黄褐色透明柱状結晶、純度99.8% (鉛の含量44.1%, 理論量44.2%)

(1) 結晶トリニトロロゼルシン鉛：前述の合成法に於て硝酸鉛水溶液を注加する場合に徐々に行い、且つ攪拌を緩慢に行うと見事に結晶した粒子が得られる。

(2) 粉碎トリニトロロゼルシン鉛：粉碎雷汞と全く同様の方法で上記結晶を粉碎する。これを濾別乾燥する。

(3) 無水トリニトロロゼルシン鉛²²⁾：真空容器中に入れ、この容器を真空ポンプにて引きながら120°Cに保つた恒温槽で約2時間加熱脱水する。

4. アセチレン銀²³⁾：灰銀白色の結晶

5. テトラセン²⁴⁾：淡卵黄色結晶性の粉末

6. ギアゾゲニトロフェノール²⁵⁾：輝黄褐色柱状結晶

7. ピクリン酸鉛：トリニトロロゼルシン鉛の場合と同様ピクリン酸水溶液に醋酸鉛水溶液を滴加し加熱濃縮すると黄色柱状の結晶を生ずる。

8. シアン酸塩：シアン酸塩は起爆薬ではないが、これらと比較しながら雷酸塩、アジド類の爆発性を解明する為に使用した。

(1) シアン酸銀：銀アジドと同様シアン酸加里を水に溶解しこの溶液を直に硝酸銀水溶液に滴加すると銀アジドと同様な沈澱を生ずる。沈澱の直後は白色であるが、暫時にして微黄色を呈するに至る。

(2) シアン酸加里²⁶⁾：白色針状結晶

III 起爆薬類の衝撃感度(主に低温部)

1. 実験装置並に実験方法

(1) 銅柱試験器 落錘(鋼球)が垂直に落下し、銅柱及び銅皿内の砂層の間に置いた試料を衝撃する装置である。

(a) 落錘懸垂装置 電磁石を利用し落錘落下時に於て残留磁気を絶無にする性能を有する。

(b) 落錘 材質は特殊鋼

重量(g)	直径(mm)
28.15	21.5
16.27	16.5

(c) 銅皿 鋼製にして形状は内径3mm、深さ3mm、肉厚0.5mm

(d) 銅柱 材質は鋼(ショア硬度計60~40)で形状は径5.6mm、長さ9mmの円柱状

(e) 砂 セメント試験用標準砂で20篩目を通し35篩目に止り表面平滑なものを使用す。

(2) 低温恒温室 海軍航空技術廠低温低圧実験場内の低温実験室(間口6m、奥行4m、高さ4m)を使用し、この実験室内に実験者も入り実験を行った。実験中の温度誤差は±0.5°C程度である。

(3) 高温恒温槽 千野製作所製で槽中に試験装置を入れ試料は2時間貯蔵した後実験した。恒温槽の扉の開閉に依る誤差はまぬがれないが、大きいものではない。

(4) 実験方法 試料は充分乾燥後塩化カルシウムデシケター中に24時間以上乾燥したものを使用する。銅皿中に砂約0.05gを敷き、その上に試料約0.02gを装置し、更にその上に約0.035gの砂を覆い試料が砂の中間に挟まるようにし、之に銅柱を立て落錘を落下させて打撃し爆発の有無を試験する。同一温度で試料各40発を打ち、臨界落高(爆発数20発即ち爆発率50%である時の落高)を挟む上下の落高を求め、内挿法でこの臨界落高を求める。

2. 実験成績

得られた実験値は省略し、それから求めた臨界落高を記す。

(1) 白色雷汞(落錘重量28.15g)

試験温度(°C)	50	30	40	-2	-10	-21	-29	-40
臨界落高(cm)	15.4	19.4	20.5	23.4	23.4	23.6	23.9	24.4

(2) 粗製雷汞(落錘重量28.15g)

試験温度(°C)	50	40	30	-1	-10	-21	-28	-40
----------	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----

臨界落高(cm)	15.7	16.5	17.5	18.6	19.5	19.9	20.6	21.0
----------	------	------	------	------	------	------	------	------

(3) 粉碎雷汞(落錘重量28.15g)

試験温度(°C)	50	40	30	0	-11	-17	-29	-40
臨界落高(cm)	15.4	16.4	17.2	22.4	23.2	23.2	23.9	24.6

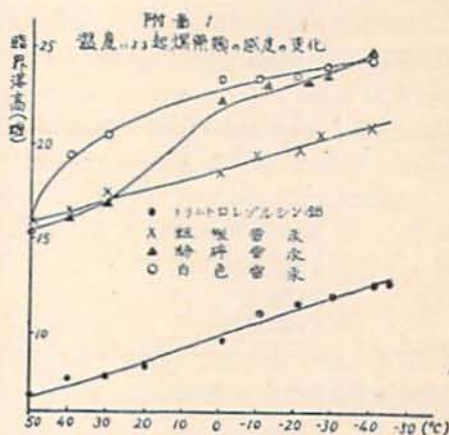
(4) 結晶トリニトロロゼン鉛

(落錘重量16.27g)

試験温度(°C)	50	40	30	-1	-11	-21	-30	-41
臨界落高(cm)	6.9	7.7	7.6	10.1	11.3	11.9	12.1	12.7

3. 結果の考察

低温範囲に於て3種の雷汞、トリニトロロゼン鉛の感度の温度に依る変化は略々直線的である。かくして感度の温度に依る変化を表す理論式は Taylor



のよりも、新美氏の方が広い温度範囲に於てより普遍性があると云える。然し温度が高くなりその影響が著しく現はれて最早直線上には乗らなくなるのは新美氏が与えたよりも遙かに低い温度に於てである。

高温範囲に於て3種の雷汞中粗製雷汞の落高は低温範囲に於ける直線の略々延長上に乗るが、粉碎及び白色雷汞の落高は各直線上よりも相当に低い。この様な現象は雷汞の熱分解反応に於て²⁷⁾、雷汞が粗粒、破碎粉状と変化するに従つて熱分解の沈静期間(Quiescent Period)が短縮する現象と似ており、熱分解を受け易い状態に早くなる形態も感度も亦温度の影響を受け易いと云い得る。

トリニトロロゼン鉛は全温度範囲を通じて落高の変化は略々直線的である。この起爆薬の様に一般に発火点の高いものは熱に対する安定度が大きく、従つてその影響は高温部に於ても規則正しいものと考えられる。

IV 起爆薬類の熱感度並に活性化エネルギー

1. 実験装置並に実験方法

(1) 実験装置：縦型電気炉中にウッド合金の金属浴を設けた。温度調節は初め高温度調節器を使用した。温度約200°C乃至400°Cの高温に於ては調節器が正規に作働するが、1分間に2乃至3°Cの慣性があり、結局附属変圧器の調節を手際よく行った方が寧ろ精度良好であることを確認した。この場合の精度は1分間0.5°C程度である。

(2) 実験方法：前述の金属浴中に長さ約80mm、径約12mmの硝子試験管を挿入し約2分間放置し硝子壁が金属浴と同等の温度になった時、小匙に約0.02gの試料を採り之を試験管中に投入する。暫時にして爆発音をきく。この投入と爆発音との間を秒時計で測定し、之を発火の遅れの秒時とする。この測定を各起爆薬に適當なる温度範囲で數回乃至十數回実施する。

2. 実験成績：

以上の方法で求めた各種の起爆薬の各温度に於ける発火の遅れの秒時から次の關係式²⁵⁾に依り活性化エネルギーを求める。

$$\text{Log } \tau = E/4.574T + C$$

τ ：発火の遅れの秒時

E ：活性化エネルギー

T ：絶対温度

この式から求めた E と発火の遅れが丁度4秒の時の温度即ち所謂発火点を一括表示する。

起爆薬	発火点 (°C)	活性化エネルギー (kcal/mole)
テトラセン	147	32
ジアゾデニトロフェノール	164	55
粉碎雷汞	205	31
粗製雷汞	208	35
白色雷汞	221	30
ピクリン酸鉛	263	48
アセチレン銀	267	37
結晶トリニトロレゾルシン鉛	295	59
粉碎トリニトロレゾルシン鉛	299	57
無水トリニトロレゾルシン鉛	300	59
鉛アジド	318	55
銀アジド	351	41

3. 結果の考察：得られた発火点並に活性化エネルギーに依つて、各種起爆薬をPatryの分類法に従い分類すると

(1) 雷汞型

テトラセン、ジアゾデニトロフェノール

(2) 鉛アジド型

銀アジド、トリニトロレゾルシン鉛

ピクリン酸鉛、アセチレン銀はこの2つの値だけではどちらの型にも属さない。

雷汞型は発火点低く活性化エネルギー小さく、鉛アジド型は発火点高く活性化エネルギー大きい。

Garner及びGommが鉛アジドの熱分解の研究²⁶⁾に於て論じた様に、2乃至3分子の同時分解が爆轟の生起には必要條件であつてその同時分解に大なる活性化エネルギーを要するのは明かである。一方雷汞の様な燃焼の生起は単分子反応で必然的に前者の様な大なる活性化エネルギーを必要としない。

Patryの実験結果と筆者の求めた活性化エネルギーとを結び合せ雷汞型並に鉛アジド型の特徴を一層明かにした。

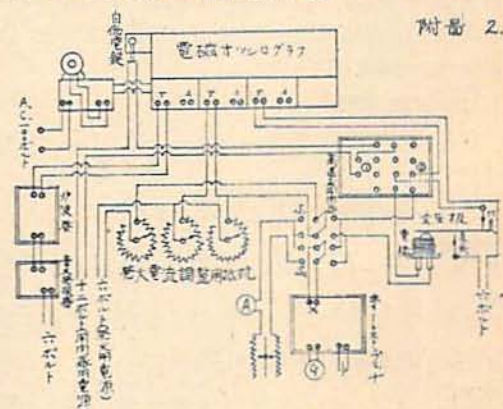
V 起爆薬の電橋電流に依る発火感度

1. 実験装置並に実験方法

(1) 実験装置：図2に示す様に挺子の原理を利用して灼熱電橋に依つて起爆薬が発火するとその爆発圧力に依り直上の受圧板が吹き飛ばされ支点の反対側に設置した電流の切点が切れる様な構造を有する。電橋に電流を流し始めてから起爆薬の発火に依る切点が切断するに至る迄の秒時を電磁オッシュログラフに依り測定する。

使用した電橋用電線は白金イリジウム(白金90%, イリジウム10%), 線径0.0305mm, 線抵抗340 ohm/m (室温20°)

起爆薬を電橋に塗着する法は各種起爆薬と3%ゼラチン水溶液とを大略同重量採り、良く練り合せた後、電橋を包む様に巧に電橋維持金物に塗着し真空乾燥器で50°Cに保ち約10時間乾燥する。



附圖 2.

(2) 実験方法：図2に依り説明すると先づスイッチS₂を右に倒し電橋の抵抗をホイートストンブリッジで測定する。次にS₂を左に倒し負荷抵抗を電橋の抵抗値に等しく調整する。次にS₂を立てS₁を左に倒し、発火電流調整用(5オーム3個)に依り発火電流を所要の電流値に調整し同時にオッシログラフのふれを適当に調節する。次にS₁を右に倒しオッシログラフの自働電鍵に依り高速度開閉器を作働し、発火電流及び発火秒時のオッシログラムを得る。

発火秒時は受圧板を支点及び切点にて支え、僅かに支点の左方に重心を置き、切点を接触させ起爆薬の発火に依る爆発圧力を受けると直に切点が切れる様にして、発火電流の開始から切点断送の秒時を測る。

2. 実験成績

(1) 電橋電流と発火秒時 電橋の長さはマイクロメーターで測定し1±0.05mmの規格に合格したものを使用する。

(a) 粗製雷汞

I	2.0	1.6	1.3	1.0	0.8	0.7
S	6.3	8.6	11.6	20.1	37.8	2/5発火
I ² S	25.2	22.0	19.6	20.1	23.8	

但し I：発火電流(アンペア)
S：発火秒時(1/1000sec.)
I²S：(発火電流)²×(発火秒時)
Sの値は夫々5個の実験値の平均値

(b) 粉碎雷汞

I	2.0	1.6	1.3	1.0	0.8	0.7
S	2.8	4.0	6.1	10.5	18.7	2/5発火
I ² S	11.2	10.2	10.3	10.5	12.0	

(c) 白色雷汞

I	2.0	1.6	1.3	1.0	0.8	0.6
S	2.9	3.7	5.2	7.2	15.4	2/5発火
I ² S	11.6	9.5	8.8	7.2	9.9	

(d) 結晶トリニトロロゾルシン鉛

I	2.0	1.6	1.3	1.0	0.8	0.75
S	1.4	2.1	3.4	6.4	20.6	2/5発火
I ² S	5.6	5.4	5.7	6.4	13.2	

(e) 粉末トリニトロロゾルシン鉛

I	2.0	1.6	1.3	1.0	0.8	0.75
S	1.8	2.6	3.9	6.9	26.3	2/5発火
I ² S	7.2	6.7	6.6	6.9	16.8	

(f) 無水トリニトロロゾルシン鉛

I	2.0	1.6	1.3	1.0	0.8	0.75
S	1.7	2.7	4.0	8.3	22.0	2/5発火
I ² S	6.8	6.9	6.8	8.3	14.1	

(g) ビクリン酸鉛

I	2.0	1.6	1.3	1.0	0.8	0.6
S	4.3	5.6	6.1	9.1	11.0	31.6
I ² S	17.2	14.4	10.5	9.1	7.0	11.4

(h) 鉛アジド

I	2.0	1.6	1.3	1.0	0.8	-
S	2.1	4.0	6.5	13.1	29.6	2/5発火
I ² S	8.4	10.2	11.0	13.1		

(i) アセチレン銀

I	2.0	1.6	1.0	0.8	0.7	-
S	4.7	6.5	11.3	29.6	29.6	2/5発火
I ² S	18.8	16.6	11.3	18.9		

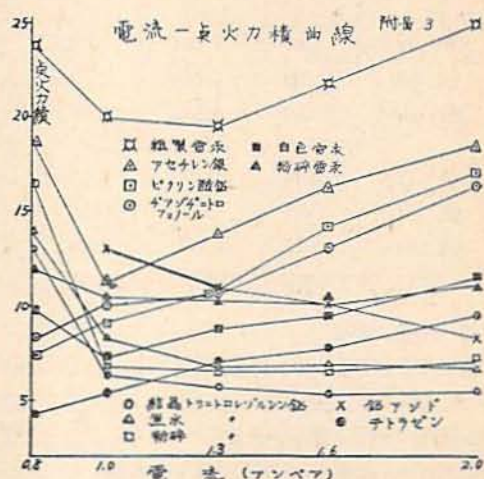
(j) テトラゼン

I	2.0	1.6	1.3	1.0	0.8	0.5
S	2.4	3.1	4.1	5.3	6.6	2/5発火
I ² S	9.6	7.9	6.9	5.3	4.2	

(k) チアゾヂェニトロフェノール

I	2.0	1.6	1.3	1.0	0.8	0.6
S	4.1	5.1	6.3	10.1	12.8	1/5発火
I ² S	16.4	13.1	10.7	10.1	8.2	

これらの実測値から点火力積と発火電流との関係を示す曲線を求めたものが図3である。



(2) 電橋の長さで発火秒時

白金イリジウム線電橋の長さを1, 2, 及び3mmの

3種とし、これらに白色雷汞を塗着し、一定電流を通じた時の発火秒時を測定した。白色雷汞を選んだ理由は純度高く各粒子夫々完全なる結晶をしださも均一であるから、得られる結果のバラツキは他の起爆薬と比較して僅少であるからである。

(a) 電橋の長さ1mmの場合

R	0.55	0.57	0.55	0.53	0.47	0.52	0.50
I	2.0	1.6	1.3	1.0	0.8	0.7	0.6
S	3.7	4.5	5.2	7.3	15.8	29.0	%発火

但し R:電橋抵抗(オーム)

(b) 電橋の長さ2mmの場合

R	0.93	0.81	0.83	0.96	0.78	1.01	0.81
I	2.0	1.6	1.3	1.0	0.8	0.7	0.4
S	2.8	4.2	4.9	7.2	12.1	13.3	%発火

(c) 電橋の長さ3mmの場合

R	1.30	1.38	1.28	1.26	1.44	1.52	1.31
I	2.0	1.6	1.3	1.0	0.8	0.7	0.4
S	2.1	3.7	4.4	6.1	9.4	14.0	%発火

次にこれらの結果の考察を助ける為に起爆薬を塗着せざる場合、即ち電橋だけの場合之に電流を通じ焼断するに至る迄電流を増加す。焼断した時の電流を求めこれを焼断電流とする。

	電橋長さ (mm)	抵抗 (ohm)	焼断電流 (Amp)
平均	1.00	0.432	0.940
最大	1.13	0.565	1.110
最小	0.82	0.365	0.750
平均	1.99	0.747	0.622
最大	2.32	0.864	0.708
最小	1.69	0.612	0.550
平均	3.04	1.100	0.534
最大	3.41	1.281	0.572
最小	2.49	0.869	0.510

但し、長さの平均は10箇の平均値を示す。

3. 結果の考察

電橋式電氣雷管の発火現象に関しては K. Drekopf²⁾の研究がある。彼は電流に依る電橋の温度上昇の現象を取扱い一般理論式を与えている。それに依ると電橋の表面即ち塗着せる起爆薬と直接に接触せる表面の温度上昇は表面からの伝導に依る熱の損失がないと仮定すると電橋電流の自乗と電流秒時との積、即ち点火

力積に比例し、電橋の断面積の自乗即ち直径の4乗に逆比例する。但し電橋の長さの項は含まれていない。即ち無限の長さの場合換言すると両端からの伝導に依る熱の損失のない場合を取扱っている。

然し実用の場合を考えると電橋の長さは1~3mmであるから、両端からの熱損失も相当に大きいと予想される。これらの条件をも併せ考えた理論的取扱いは、極めて複雑となる。

この様に考えて来ると Drekopf の式は定性的傾向を知るに価値あるだけで、実用上は直接実測によらねばならない現状であるので、筆者の与えた実測値は意味がある。

電橋電流と発火秒時との関係は割合規則正しい曲線関係を示す。

更に点火力積と発火電流との関係より起爆薬を次の3種類に分類し得る事を見出した。

(1) 発火電流小となるに従い点火力積小となるもの。

粗製雷汞、白色雷汞、ピクリン酸鉛、アセチレン銀、テトラセン、ジアゾグアニトロフェノール

(2) 発火電流に無関係に点火力積略々一定なもの
粉碎雷汞、結晶、粉碎、無水の各トリニトコロズルシン鉛

(3) 発火電流小となるに従って点火力積大となるもの。

鉛アジド

この分類の結果を考察するに(3)に属するものは丁度 Patry の分類に於ける鉛アジド型に対応し、(1)に属するものは雷汞型に対応する。鉛アジドの様に2乃至3分子の同時分解が必要な場合は比較的大な電流を極めて短秒時通じた方が小さな電流を比較的長時間通ずるよりも有効である。即ち数分子が同時分解する機会を与えるに不十分なエネルギーを長秒時与えても爆轟は起り難いのに反し、充分なエネルギーなら短秒時間与えるだけで充分爆轟を生起させ得る。然るに雷汞型のは単分子の分解を生起させればよいのであるから、小さな電流を比較的短時間通ずれば足りる。

この様に考察して来ると各種起爆薬の点火力積を求めた結果は測らずも Patry の考え方、即ち鉛アジド型の爆発的熱分解、即ち爆轟は数分子の同時分解によるのであり、雷汞型の爆発的熱分解即ち燃焼は単分子の分解に依るのであるという考え方を新しい事実により証明する事になった。

(2)に属するものの中、粉碎雷汞は粒度が他の雷汞に比し小であるから、電橋の周囲に密着する度合が良

好である。従つて電極表面からの熱の伝導がより有効である。これが原因となつて他の2種が示す様な傾向が著しく小となつたものと考えられる。粗製雷汞の場合は逆に電橋用としては粒子度が大きすぎて電橋表面からの放射に依る熱の損失が大きい。此等の事実は実用上にも大いに参考になる。

トリニトロロズルシン鉛の性状に關しては、これを分子構造論的見地から考察すると極めて興味がある。本項の終りに評論する。

電橋の長さや発火秒時との關係に就いての実測の結果は1~3mm程度の実用上の電橋の長さにては両端からの熱損失は特に短くなる程顯著である。

電橋だけの場合の燃焼電流に於ても、白色雷汞を塗着した場合の発火秒時に於ても電橋が短くなるに従つて兩者共値が大きくなる。更に通ずる電流が小となる程この傾向は著しくなる。

点火力積に電橋の抵抗を乗ずると、発火するに要した熱量を表わすから、電橋の抵抗値を等しくした場合には点火力積で以て発火所要熱量の比較値とする事が出来る。

以上の熱的諸性質を一括表示すると

起爆薬	点火力積 (IS)	瞬間発火点 (°C)	活性化エネルギー (kcal/mole)
粗製雷汞	20.1	206	35
鉛アジド	13.1	318	55
アセチレン銀	11.3	267	37
粉碎雷汞	10.5	206	31
ピクリン酸鉛	9.1	283	48
チアゾヂエトロフェノール	8.9	164	55
無水トリニトロロズルシン鉛	8.3	300	59
白色雷汞	7.2	221	30
粉碎トリニトロロズルシン鉛	6.9	299	57
結晶トリニトロロズルシン鉛	6.4	295	59
テトラセン	5.3	147	32

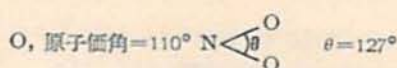
但 点火力積は電流が1Ampの場合

上記の表からトリニトロロズルシン鉛が電橋に依る発火の場合には特異の性能を有する事を見出した。即ち発火点並に活性化エネルギーよりすれば、その点火力積も当然鉛アジドと略々同程度と予想されるに拘らず、著しく小さい値でテトラセンのそれと匹敵する。この原因を考察する為に、トリニトロロズルシン鉛と分子式の類似したピクリン酸鉛を比較する。

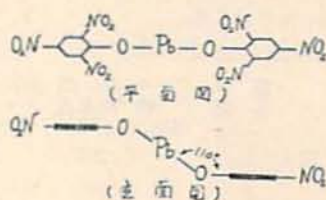
先づ分子内の原子間距離を次の様にする。

C—C=1.39 C—N=1.47 C—O=1.45

O—Pb=1.47 N—O=1.21

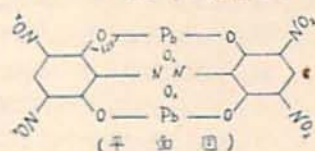


これらの値から最も合理的な分子構造を考えると



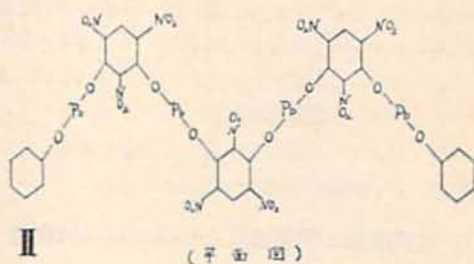
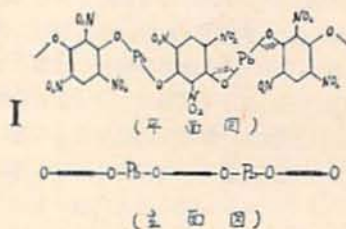
の様な構造が考えられる。

次にトリニトロロズルシン鉛に就て同様にその分子構造を考えると、先づ環状分子構造としては



が考えられるが、酸素の原子価角は120°となり過大となる。且つ Pb, O, C の作る環内にあるニトロ基は互に過度に近接する事になる。故にこの様な不安定な環状構造は先づ断念するが至当であらう。

次に直鎖状構造を考えると



の様なI及IIの直鎖状分子構造が考えられる。そのどちらがより合理的であるかは実験に訴える以外にはないが、いづれにしても直鎖状の方が環状よりも合理的な構造であるとは云える。

次に今度両者の諸性質を比較するに

	衝撃点 感度力積 (cm)	発火 瞬間 (FS)	活性化エネ ルギー (°C)	熱分解エネ ルギー (kcal/mole)
ピクリン酸鉛	30以上	9.1	283	48
結晶トリニトロ レゾルシン鉛	2	6.4	295	59

(註) 衝撃感度は銀砂試験に依る。数字は不爆落高を示す。(落錘重量 16.27 g)

発火点測定の場合の様に熱が全周囲から徐々に与えられる場合にはトリニトロレゾルシン鉛の様な長い直鎖状構造なら、与えられたエネルギーに依り全体に分子振動が起り、均一に吸収出来る為に比較的多量のエネルギーが与えられても分子は安定なる状態を保ち易い。然るにピクリン酸鉛の様な短分子構造に於ては、前者と同様な環境に置かれて多量の熱エネルギーが与えられた場合の分子振動は激しく、為に分子の分解は前者に比し早く生起するものと考えられる。

灼熱電橋に依る発火の場合の様に瞬間的に、且つ局部的に集注して熱エネルギーが与えられる場合は、徐々に且つ全周囲から与えられる場合と著しく状況を異にする。即ち短分子構造のものは与えられた熱エネルギーを吸収して速に分子全体の均一な振動にする事が出来るが長い直鎖状分子構造のものは前者の様な余裕はなく局部的な激しい原子間振動を起して遂にその箇所から分子は切断破壊されるに至る。この様に考えるとトリニトロレゾルシン鉛の点火力積が著しく小さい原因が理解出来る。

落錘感度の場合でも灼熱電橋に依る発火の場合と機械的エネルギーの与えられ方は似ているとも考えられる。即ち外部から瞬間的、局部的に与えられる点に於てである。従つて衝撃感度に於てもトリニトロレゾルシン鉛がピクリン酸鉛に比し著しく鋭敏な原因の一つを前記の分子構造の相違から説明される。

VI 起爆薬類の衝撃感度と結晶の第二次構造

1. 各種雷汞の衝撃感度の差異

一般に起爆薬は或る範囲迄はその結晶粒子が大きい程その衝撃感度が鋭敏となるのは、経験的に良く知られた事実である。然しその原因に關しては必ずしも判然とした説明が与えられず、単に結晶が大となるに従つて結晶を構成する分子内の歪が大となるためと推論されていたに過ぎない。

筆者は近時X線的研究に依りその存在が確認され、且つ種々の物質の機械的強度或は破断現象等を見事に説明可能にした結晶の第二次構造²⁾が起爆薬の感度に對しても、重要な原因をなすと考へて、之を裏証しようとした。

Ⅲ節に於て粗製、粉碎、白色の3種の雷汞は夫々の衝撃感度を異にするという結果を得た。粗製雷汞は主に菱形板状結晶にして大さは大略0.089~0.173mmである。粉碎雷汞の粒子は極めて不規則な形状をなし、鋭い凸凹状をなし、大さは大略0.046mm以下である。白色雷汞は完全なオクタヘドロン³⁾の結晶で、粒子の大さは大略0.074mm以下である。(3者の粒度の観察は顕微鏡並にデバシエロー粉末法平面X線写真による)

X線写真より求めた原子面間距離を次表に示す。

白色雷汞		粗製雷汞		粉碎雷汞	
強度	格子面 間距離 (Å)	強度	格子面 間距離 (Å)	強度	格子面 間距離 (Å)
10	0.99	10	0.99	10	0.99
5	1.02	5	1.02	5	1.02
10	1.02	10	1.03	10	1.03
2	1.04	3	1.04	3	1.04
2	1.05	3	1.06	3	1.05
7	1.07	7	1.07	7	1.07
4	1.08	4	1.09	4	1.08
4	1.11	4	1.11	4	1.11
2	1.14	5	1.14	5	1.14
2	1.16	4	1.15	4	1.16
4	1.20	5	1.21	5	1.20
4	1.24	6	1.26	6	1.24
6	1.28	4	1.28	4	1.27
6	1.34	4	1.33	4	1.33
4	1.39	6	1.38	6	1.39
2	1.50	4	1.50	4	1.50

以上の値から3種の結晶の基礎構造には何等の変化もない。故に感度の差異は基礎構造には全く原因しない事を確認した。粗製と粉碎とを比較したのは金属の場合にみられる外力による結晶歪の様な現象の有無を検したのである。

更にⅠ節に於て述べた Taylor の摩砕化学的理論よりすると、表面の極めて多い粉碎雷汞が結晶粒子の大きい従つて表面の少ない粗製雷汞よりも感度鋭敏となる筈であるのに、実験の結果はその逆である。

更に純度の高い白色雷汞は他の2種の雷汞よりも感

度は鈍い。

2. トリニトロロズルシン鉛の粒度と衝撃感度

粒 度 落 高 (篩目) (cm)	爆 発 数 (#粒につき)	臨 界 落 高 (cm)	瞬 間 発 火 点 (°C)
300 以上	13	22	12.0
	11	16	
300~200	11	23	9.5
	9	19	
200~150	15	23	13.8
	12	15	
150~80	15	22	14.0
	12	16	
80 以下	20	21	18.9
	17	18	

前表に示す様な各種の粒度のトリニトロロズルシン鉛を試料として室温で銀砂試験を実施し臨界落高を求めた(落錘重量16.27g)。更にIV節に述べた方法で瞬間発火点を突測した。

前表の実測値から瞬間発火点は粒度には全く無関係であるのに、衝撃感度は粒度の影響が著しい事を確認した。

3. 雷汞結晶に於ける不規則箇所並に

第二次構造の存在

筆者は雷汞及びトリニトロロズルシン鉛の与えた実験結果に妥当な説明を与える為には固体論に於ける結晶の第二次構造の概念を導入しなければならぬと考えるに至つた。

雷汞の結晶に於て、所謂結晶の不規則箇所(Locherstellen)並に所謂第二次構造(或はMosaic Structure)の存在の実証を試みた。

(1) 雷汞結晶の顕微鏡的観察：粗製及び白色雷汞の単結晶の400倍拡大写真を観察するに、両者共理想的な結晶ではなくて、前者は葉脈状のものを、後者は年輪状のものを明かに認め得る。

(2) 白色雷汞単結晶の加熱変化の顕微鏡追跡：加熱前は白色透明の美麗な菱形板状結晶である。之を約100°Cで加熱する。30分間経過すると結晶全体が微黄色を呈し、結晶の表面、内部の各所に黄色斑点を生じ、且つ結晶の長軸方向に直線状の割目を生ずる。更に加熱を続け60分になると黄色の濃度は増大し、斑点の大きさが拡ると共に数を増し、且つ割目も増加し一部欠損する。90分になると褐色を帯びる様になり、直線状割目は更に増加する。120分になると結晶全体が褐色となる。更に150分になると黒褐色となり、微細なる破片を生ずる。爆発性は最早ない。

(3) 粗製雷汞結晶の加熱に依る変化のX線追跡：

粗製雷汞少量を薄硝子板上に薄糊ではりつけ、こ

の試料を100°Cに加熱しつつ粉末法平面X線写真を撮影した。加熱前は廻折点は鮮明な点である。4時間後外観は変わらず、黄褐色となりX線に依る廻折点は長く尾を曳く様になつた。8時間後は全体が褐色となつたが結晶の形は崩れず変化ない。廻折点は尾が愈々長くなり且つ点の強度弱くなる。12時間後は全体が黒褐色となるが、結晶の形は殆んどその儘である。廻折点は一層薄くなる。

これらの現象は加熱に依り雷汞結晶が逐次第二次構造に迄崩解してゆき、微細結晶の排列が全く不規則となつて、X線は総ての方向に反射され斑点を現わさない状況に迄なると考えられる。而もその外観を観察するに12時間加熱後迄加熱前と殆んど変化がない。而もこれを急激に加熱すると爆発はしないが、急激な燃焼を生起する。故に斑点の消失は雷汞の完全変質に依るのでなくて、第二次構造に至る迄の崩解が主原因と考えられる。

(4) 白色雷汞単結晶の瞬間的加熱に依る爆発の観察：白色雷汞の単結晶を硝子板上に置き瓦斯焰にて急激に加熱すると、瞬間的に爆発する。その跡を検すると先づ多数の小断片に破壊せられ飛散し、続いて又その各小断片が爆発に依り更に細く飛散している。即ち先づ熱は不規則箇所を流れ、その部分に熱分解を起させ結晶は破壊して小断片となり、続いて多量の熱に依り小断片が爆発したものと考える。

(5) 粗製雷汞の雷管圧填に依る結晶の圧潰の顕微鏡的並にX線の観察：粗製雷汞を銅盃に夫々100, 500, 1000, 3000kg/cm²で圧填した雷管に就てその表面の拡大写真を撮り、更にそれを水中に浸漬し雷汞をほぐし出し、バラの状態で拡大写真を撮り、次に之の粉末法平面X線写真を撮影す。

平面X線写真をみるに100kg/cm²のものはリングと斑点混在し、500kg/cm²以上のものはリングのみ現われる。3000kg/cm²のものはリングの強度極めて弱い。リングの現われるのは圧搾に依り大な結晶が壊れ丁度粉末が集まつたと同様の廻折をなす為である。3000kg/cm²に至ると加圧力の為に第二次構造に至る迄崩解し、為に結晶素子の排列は不規則となり、廻折X線は散乱したものと考えられる。

4. 衝撃感度の粒度に依る変化の第二次構造論的説明：

これ迄に述べた諸現象に依り感度試験に使用した雷汞は勿論、トリニトロロズルシン鉛にも結晶に不規則箇所が存在する事は疑いなし。故に雷汞に於て外部より衝撃の加はつた場合にそのエネルギーが不規則箇所

に集中する場合は純度高い白色雷汞に比して粗製及び粉碎雷汞が大であつて、更に粉碎に比し粗製雷汞の方が感度鋭敏なのは外表面上よりも内部の不規則箇所の方がより大きい要因である為である。

トリニトロソルシンの粒度と感度との関係はその実験の示す處に依ると、その関係曲線に最小点を有する事になる。この事は或る一定の重量の重錘に對し相対的に過大な結晶はそれが破壊されるのに大部分のエネルギーが使用され、その割目に沿つて過剰のエネルギーが流れ込み、爆発を生起する確率が小さいのである。この考え方を更に確実にする為には同一試料に就いて一段と重い重錘で感度試験をする必要がある。

Ⅶ 雷汞の結晶構造の解析

1. X線角度計法に依る空間群の決定

結晶構造解析には東京大学理学部鉱物学教室のワイスンベルグX線角度計並にブラツグの電離スペクトロメーターを使用する便宜を与えられた。

解析に使用した白色雷汞結晶はⅡ面に述べた試料である。

単位細胞の大きさは次の値を有する²⁴⁾。

$$a=7.71\text{\AA} \quad b=5.48\text{\AA} \quad c=10.43\text{\AA}$$

この単位細胞は4箇の分子を有する。

次に空間群の決定を行う。得たるX線写真に現われた格子点の種類を調査整理すると、次の通りである。

(hkl)	(hko)	(okl)	(hol)
111	020	020	200
211	200	002	202
113	220	022	400
311	040	040	402
131	400	042	600
151	420	004	102
511	440	024	204
115	240	006	206
117	600	026	006
331	-	008	008
313	-	041	-
133	-	-	-
351	-	-	-
513	-	-	-
153	-	-	-
222	-	-	-
232	-	-	-
224	-	-	-
243	-	-	-

即ち其の規則性を求めると

- (i) $hkl \quad h+k+l=n$
- (ii) $hko \quad h=2n$
- (iii) $okl \quad k=2n$
- (iv) $hol \quad l=2n$

以上より空間群は D_{2h}^{14} と見做すが適當である。4箇の水銀並に8箇の酸素、窒素、炭素等の原子に對して次の位置座標が与えられる。²⁵⁾

$$4(\text{Hg}) : 000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

$$8 \begin{cases} (O) & xyz; \frac{1}{2}+\frac{x}{2}-\frac{y}{2}; \frac{x}{2}\frac{1}{2} \\ (N) & \frac{1}{2}-x \quad \frac{1}{2}+\frac{y}{2}; \frac{x}{2}\frac{1}{2}+\frac{y}{2}-z; \frac{1}{2}-xy\frac{1}{2}+z \\ (C) & x \quad \frac{1}{2}-y \quad \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}+\frac{x}{2} \quad y \quad \frac{1}{2}-z \end{cases}$$

構造因数

$$A=8 \cos 2\pi[h(x-\frac{1}{4})+k/4] \cos 2\pi[k(y-\frac{1}{4})+l/4] \cos 2\pi[l(z-\frac{1}{4})+h/4]$$

$$B=0$$

上記の空間格子に於て水銀は面心立方格子を作る。水銀の反射能は著しく強き為各格子点の反射の程度は殆んどそれに依り支配される。故に水銀が互に消し合う様な格子点に於ては雷酸基の様な反射能の極めて弱い原子群のみが反射に關与する為その強度は著しく弱い筈である。今先に求めた各格子点中水銀の反射の消し合うものを選びその強度を検討するに

{102}	最弱
(211)	弱
(041)	最弱

となつて、予想とよく一致する。逆にこれに依りこの空間群の決定の妥当な事の一証となる。

2. 電離スペクトロメーターに依る積分反射の測定

途中の計算を省略し構造因数の計算に依り求めたもの、実測した値から求めたもの、並に之に各種の補正を考慮したものを一括表示すると、次の如くで割合に良い一致を示す。

(ool)	F(計算)	F(実測)	F(補正)
002	281	192	286
004	237	162	237
006	215	147	196
008	165	113	168
0010	411	78	147
0012	101	69	126
0014	75	51	113

(註) 遮蔽効果並に反射に及ぼす温度の影響を考慮し、補正の意味で反射強度の中間である $l=4$ の場合に実測値を計算値に等しいと置きその係数を各格子面の値に乘じた。

(oko)	F(計算)	F(実測)	F(補正)
020	244	81	185
040	174	52	86
060	136	43	58

(註) 結晶とX線とのなす角に依る入射X線の量が減少することを考慮し、この補正をするに当つて(oko)面の面積をSとすれば入射X線の方の断面積は $S \sin \theta$ である。結局

$$F^2(\text{補正}) = F^2(\text{実測}) / \sin^2 \theta$$

となる。

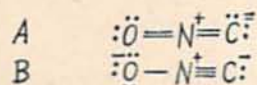
(hoo)	F(計算)	F(実測)
200	272	166
400	212	79
600	170	58
800	142	55
1000	120	-

以上解析した処に従つて雷汞の結晶中、水銀原子は面心立方格子を形成する事は確実と考えられる。次に雷酸基は如何なる位置を占めるかが問題である。之は酸化水銀⁽²⁰⁾、塩化第二水銀⁽²¹⁾の結晶構造解析が行われた場合と事情は全く同じで水銀の反射能著しく大であつて、水銀に結合した他の軽原子の反射の影響を殆んど受けない為解析は困難である。

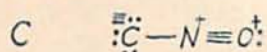
3. 結晶内の雷汞の分子構造の量子化学的考察：

面心立方格子を構成する水銀原子に対し、雷酸基を適当に位置させ最も合理的な結晶像を画くため、先づ雷酸基に就て量子論に於ける量子共鳴の概念を導入しその構造を考察する。Paulingに依り量子論的立場から解明せられたアジドイオンを基礎に考察を進める。

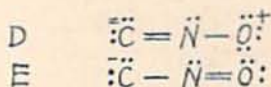
(1) 雷酸イオンに於ける量子共鳴：このイオンはアジドイオンと同様16個の原子価電子を有し、N原子を中心としてO—N—Cの直線型構造を持つ。これらの原子価電子は原子の安定なL軌道に配当されるべきもので、その方法としては次の2種の確率の大い方法が考えられる。



これらの構造は共に4個の共有結合を有し(二重結合及び三重結合は夫々2及び3と数う)、電荷は相隣る原子の間に分離されている。尙、之以外にも別種の構造が書けるが、それらは上記2種のものより遙かに不安定だといふ事を直に認定し得る。例えば



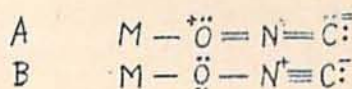
は電荷の配置に依り、極めて不安定であろうと推論し得るし、又



は共に共有結合数が少いから不安定である。

A, Bの構造はその性質が互に極めて類似し、認め得る程度のエネルギー差もある筈はない。それ故実際にこの2種の内のいずれの形をとるものであるかを決定するのは不可能である。加えるにこの2種は他の共鳴条件をも満足して居る。即ち対電子の数を同じくし、(この場合零)且つ略々同じ平衡核構造を有して居る(即ち中心の四面体型原子は2個の二重結合を作るか、1個宛の一重結合と三重結合とを作るかにして、いずれの場合もこの原子に対して核の配置は直線的である)。故にこの分子の正規状態は構造AとBとの間に共鳴して居るものと期待し得る。尙、上に述べた様な安定度の低い構造も極く僅かであるが関与して居ると思われるが、これらは次の考察では無視するも差支ない程度のものである。かくて分子はA或はBのみがその正規状態を示すとする場合に比し、より安定となつて居る。その安定化の程度はこの2種の構造間の共鳴エネルギーの量に等しく、又分子内の原子間距離、結合力恒数等は単独のA或はBに対するものではなくて、この両者の共鳴構造に対するものとなるのである。

(2) 雷汞の分子構造：水銀の様な重金属の雷酸塩がA, Bの間に共鳴すると考えると



となり、Aは隣接荷電の則律に反し、結局Bのみの構造となり、共鳴する結合構造は存在しない。故に各原子の原子間距離を原子の共有結合半径より求めると

$$\begin{array}{ll} \text{O}-\text{N} & 0.66\text{\AA} + 0.70\text{\AA} = 1.36\text{\AA} \\ \text{N}^+\equiv\text{C}^- & 0.55\text{\AA} + 0.60\text{\AA} = 1.15\text{\AA} \end{array}$$

但し後者は荷電を帯びない場合の値を用いた。それは互に反対荷電を帯びているから原子間距離は著しい変化を受けない。即ち荷電の作用に依つてC原子の方は原子半径が増大するがN原子の方は減少するからである。

次に酸素の原子価角及びHg—Oの原子間距離に関

して考察すると原子価角は他の酸素化合物と同様に、 110° をとる³⁰⁾。更にHg—O間の距離に関しては適当な資料はないが、重金属の雷酸塩はアジド類と同様に分子性結合の性質が残んど大部分であつて、イオン性結合の性質は少量である。

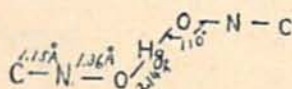
故に四面体型共有結合半径³⁰⁾から、

$$\text{Hg—O} \quad 1.48\text{\AA} + 0.66\text{\AA} = 2.14\text{\AA}$$

の値を得た。

次に水銀の結合にあずかる電子はS電子であつて2個の結合手は一直線上にある。又水銀の結合手はイオン性極めて少く、殆んど分子性であるのは塩化第一並びに第二水銀からみても確実である³¹⁾。

この様にして雷酸の分子構造としては、次に示すものが最も合理的である。



4. 雷酸の結晶像の決定：この様な分子を水銀が面心立方格子を形成する単位胞中に最も合理的に組立てる事を試みる。単位胞の各軸長は既述の様に $a=7.71\text{\AA}$, $b=5.48\text{\AA}$, $c=10.43\text{\AA}$ であるから、軸長の最も大きい a 軸方向に分子の最も長い方向を一致させる。次に分子平面と(010)面とのなす角が幾許であるかを決定するに当つて D_{2h} である条件を満足する様に対称面の存在を可能ならしめるには結局分子面と(010)面とのなす角を零とし、(010)面を対称面となす以外にはない。[100], [001] 軸を夫々主回転軸に垂直にして、且つ互に垂直な2回回転軸とし、この2本の軸のなす平面を対称面に一致させる。更に D_{2h} の有する対称操作を満足する様に分子を排列すると附図4,5,6に示す如くである。

この様にして得た結晶像から計算に依り構造因数 F を求め、実測値と比較するに(010)面上に於て、O—Hg—O軸と[100]軸とのなす角を θ とし、この θ を変化させて F の値を求め実測値と最も良く一致する θ の値を求める。

計算の結果、 $F(oko)$ 曲線に於て $F(080)$ 及び $F(0100)$ は

$$\theta < 30^\circ \text{ の場合 } F(080) < F(0100)$$

の逆転を生じ、前述の実測値と一致しない。

$F(ool)$ 曲線に於て $F(006)$ 及び $F(008)$ は

$$\theta > 55^\circ \text{ の場合 } F(006) < F(008)$$

の逆転を生じ前述の実測値と一致しない。

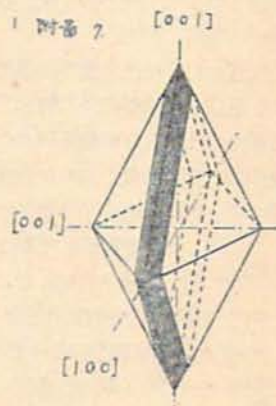
故に θ は 30° と 55° との間と存在すると考えられるを以て前述の様に分子を位置させるは誤りではない。

VII 雷汞結晶像を基礎とした其の諸性質及び爆発機構の考察

得られた雷酸の結晶像を基礎として、その結晶の示す諸種の現象を解明し、更に爆発機構を論ずる。

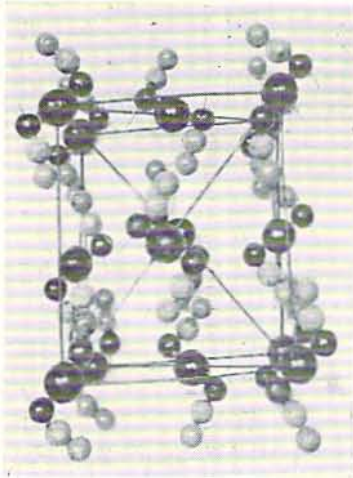
1. 雷酸の結晶形態：雷酸の結晶は微細なものは両錐形(bipyramid)をなすが、大きいものは菱形板状である。そしてこの板状の面は(010)面に平行な面であり得た結晶像に於て(010)面に平行な各原子面は他の面に比較し弱いファンデルワール引力で互に結合して居ることは容易に考え得られる⁴¹⁾。

故にこの原子面が結晶の生長に際して周囲からの機械的妨害作用に依り最も阻害されるのは当然である。此の様な理由に依つて、大きな結晶に於て(001)及び(100)面のみ生長する結果、板状となると考えると極めて自然である。この様にして形態上著しく異つて見える微小結晶と大い結晶との関係を明らかにする事が出来た。この関係を図示すると

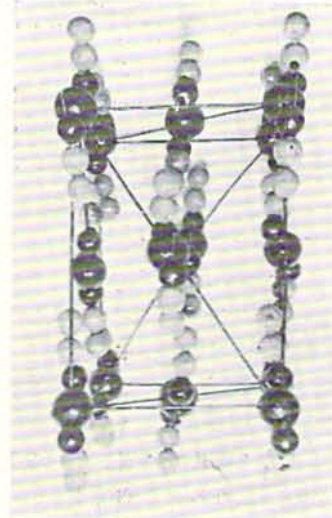


更に粉末法X線写真を撮影し、その原子面間距離を求めると、両者よく一致したことに依つてもこの考え方の合理的なことを確認した。

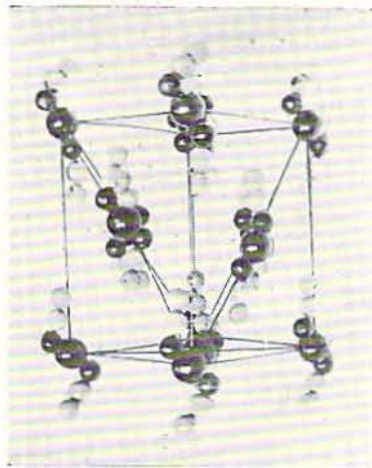
微細な両錐形白色雷汞		大きい菱形板状白色雷汞	
強度	格子間距離	強度	格子間距離
10	0.99	10	0.99
5	1.02	5	1.02
10	1.02	10	1.03
7	1.07	7	1.07
4	1.08	5	1.08
4	1.11	2	1.11



附圖 4
雷汞の結晶構造模型
[010] 軸方向より見たる場合



附圖 5
雷汞結晶構造模型
[100] 軸方向より見たる場合



附圖 6
雷汞結晶構造模型
[110] 軸方向より見たる場合

6	1.28	4	1.28
6	1.34	4	1.32
6	1.36	6	1.36

(註) 強度の弱いものは省略した。

2. 雷汞結晶の一定方向に割れ易い事

大きい白色雷汞の板状結晶を針先で軽く突くと云う機械的力を与えたり、或は既にIV節で述べた様な熱を与えると、結晶のc軸方向に割れ易い。これは得られた結晶像に於て(010)面に次で(100)面に平行な原子面間のファンデルワールス引力が弱い為であると説明し得る。

3. 粗製雷汞結晶中の不純物の占める位置：

粗製雷汞が灰色をしているのは一般に認められて居るが、この着色は遊離の水銀が結晶中に混入しているのに依るものである。粗製雷汞をチオ硫酸費達溶液に溶解すると、溶液は微暗灰色を呈する。この溶液を濾紙で濾過すると白色の濾紙は微かに灰色を呈する。これを顕微鏡で観察すると濾紙の繊維間に銀色の金属状光沢を有する粒状物を認める。この事は既にL. Woehlerが認めている。⁴⁾

この水銀が雷汞結晶の如何なる位置に入り込むかを得られた結晶像に就て考えると、ファンデルワール引力の最も弱く(010)面に平行な原子面間である。この他結晶格子中の不規則箇所的一种として原子状の水銀だけが格子点の一つを占める場合を考え得られる。これらの不規則な位置を占める水銀が外部からの衝撃或は熱なる形で与えられたエネルギーを貰い、結晶の格子振動とは無関係に不規則な熱運動をする。これが結晶格子に対して擾乱作用をして結晶の崩解、更に進んでは爆発を促進させるに至る。これを機械的にみると一種の挺子の様な作用をして、結合力の微弱な原子面の剝離崩解を促す。化学的に見ると即ち触媒的作用をなすと考えられる。即ちこれを火薬学的に云うと機械

的エネルギーの場合は雷汞の感度は粗製の方が鋭敏となり、熱的エネルギーの場合は発火点は粗製の方が低く、且つバラツキが大となるのである。結晶の所謂不規則箇所が起爆薬の感度に大いに影響を与える事は既に詳細に報告した。

4. 結晶中の不純物が発火点に及ぼす影響：

不純物が発火点に及ぼす影響を実験するために、白色、粗製並びに粉碎雷汞の3種の試料を $200 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に調節した恒温金属浴の試験管中に約0.02g投入し、発火に至る迄の秒時を各試料に就て50回測定した。その散布状況を求めると図8の様である。粗製並びに粉碎雷汞は発火秒時短く、且つ散布界が大きいのに、白色雷汞は発火秒時長く且つ散布界割合小さい。かくして不純物の影響を明らかに認め得たし、又3に述べたその作用の解釈も妥当といえる。

5. 雷汞に於ける第二次構造の存在：

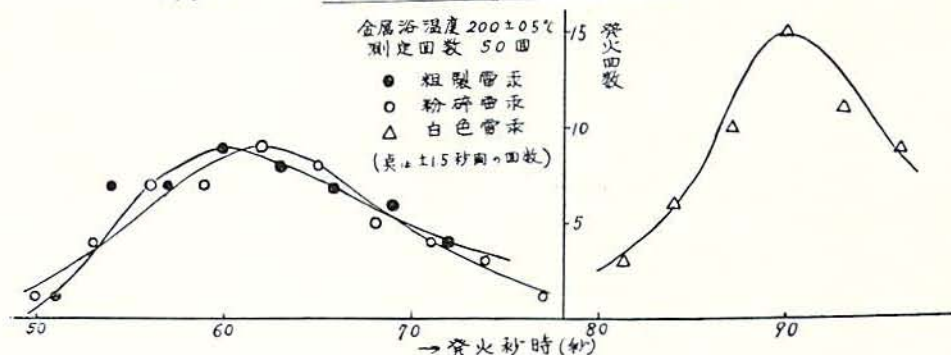
實在の結晶が理想的な結晶と異り、第二次構造を有することは最早や今日に於ては全く結晶学上の常識であつて、更に問題の雷汞に就てもそのラウエ写真を撮影せる結果に依つて実証せられた。即ちラウエ斑点の他に更に薄いデバイシェラーリングの存在を認める。この結晶は単結晶としての規則正しいラウエ斑点を与えると同時に、その著しい第二次構造の発達に依りラウエ斑点が拡散すると同時に、宛も粉末試料に現われる様なデバイシェラーリングを与える。更に廻転結晶平面写真に於ても同様の現象を認めた。

6. 雷汞とカリウムアジドとの結晶

構造の非類似性：

雷汞とカリウムアジドとが結晶構造類似するとし隣接する結晶子の2枚の雷酸イオン層の同時分解が爆発の原因であるとする仮定がGarnerの理論の最も重要な箇所であつたが、事實は却つてこれは弱点をなしている。即ち単に類推を以て雷汞の結晶像をえがき、之

附圖 8 3種雷汞の発火秒時散布曲線



を重要な理論的根拠とするのは乱暴であつた。

筆者が雷汞の結晶構造を解析した処に従うと、第一に雷汞の分子に於て水銀と雷酸基との結合はイオン性極めて少量であつて、殆んど大部分は分子性である。故に水銀イオン層と雷酸イオン層とを各々独立したものと考えるのは全く誤りである。

第二に隣接した結晶子の2枚の雷酸イオン層が相接している様な場合は考えられない。故にこの2枚の層の同時的分解が爆発の原因とする説も合理的とはいへない。

7. 妥当な雷汞の爆発機構像：

以上の様な矛盾を解消し、最も合理的な熱分解並びに爆発機構像を画かんと試みた。外部から与えられた熱エネルギーはスメカールクラックに沿つて流れ、従つて各スメカールブロックの表面から熱分解が進行する。この場合結合力の最も弱い(010)面に平行な原子面が眞先に崩され剝離する。剝離した層は不安定な状態にあると考えられる。これに更に熱エネルギーが加わると層は各分子に分離し、遊離の状態になつた分子群中活性化されたものが分解するに至る。分解生成した水銀は分解層の次の新しい未分解層の面上に吸着される。この新しい層が熱に依り剝離し不安定な層を形成し、面上の活性ある水銀原子が触媒作用をして分解を促進する。この様にして次々に新しい未分解層が分解してゆが、他方分解生成した水銀が未分解層面上に集積する数も多くなり、且つ活性を失うものも増大する。この数が未分解層に対して或る数以上に集積すると未分解層の熱エネルギーの伝播を妨害し、未分解層の分解を逆に妨害する。

この様な状態が即ち Garner のいう熱分解が約5程度進んだ状態と一致すると予想されるが、この点は尙数量的な検討が必要である。所謂熱分解が約5程度に進まない間は(010)面と、これに次で結合力の弱い(100)面とが同時に分解を起し多量の分解生成熱を発生し、これが直接爆発を誘起するか、或はこれが更に次の未分解層を同時的に多数分解させて爆発の誘因となると考える。更に熱分解の途中に於て種々の原因に依り生じた不規則箇所が関与すると、前述の爆発の原因と重複し、爆発をして全く突発的なものにするのである。

この様にして結晶構造に基礎を置いた最も合理的な雷汞の熱分解並びに爆発機構像を画く事が出来た。更に機械的な衝撃が与えられた場合の爆発に対してもこの機構像は価値のあるものである。而してこの場合に於ても結晶の第二次構造が重要な意義を有している事

は既に実験的に証明した。

IX 起爆薬の爆発性の量子化学的研究

1. シアン酸基、窒化水素酸及び雷酸基の電子の等配性：

起爆薬の爆発性を分子の安定性の問題に引移して論ずる為にシアン酸、窒化水素酸並びに雷酸及びこれらの金属塩類の有する電子の等配性(isosterism)⁴³⁾に着眼した。

即ちシアン酸、窒化水素酸並びに雷酸の各イオンの組成を見るに原子量の総和は3者共に42である。電子の総和も22で相等しい。而もシアン酸塩は起爆薬ではないが、窒化水素酸並びに雷酸の重金属塩は起爆薬である。この様に一面に於て著しい分子構造上の類似性を有し、他面顕著な性質の差異を有する。即ち3者を捉えて来て爆発性を究明しようとするのはこの理由によるのである。

2. シアン酸、窒化水素酸並びに雷酸の化学的安定性の比較：

(1) シアン酸⁴⁴⁾：刺激臭ある催涙性の瓦斯で冷却に依り極めて揮発性の液体となる。シアン酸のエーテル、トルオール、ベンゾール及びクロロフォルム稀薄溶液は本質的な変化なく数週間保ち得る。シアン酸の水溶液は稀積する程良く保たれる。0°C以上ではシアン酸の水溶液は急速にCO₂及びNH₃に分解する。

(2) 窒化水素酸⁴⁵⁾：純粹の窒化水素酸は無色の極めて爆発性の液体で37°Cで沸騰し、-80°Cで凝固する。この酸の水溶液は適宜の濃度に保たれる一塩基酸で、その性質及び反応の大部分はハロゲン酸と著しく類似する。

(3) 雷酸⁴⁶⁾：強く冷却すると遊離の雷酸はエーテル中に数時間保ち得る。更に真空中に氷冷したエーテル蒸気と共に分解する事なく、雷酸を揮発させ得る。故に低温に於ては(約-50°C)瓦斯状にて遊離の状態で存在させ得る。

(4) 3種の酸の安定性の比較考察：以上の様に文献に記載された処から判定すると、化学的には雷酸が最も不安定で窒化水素酸之に次ぎ、シアン酸が3者の中では最も安定である。雷酸は極めて不安定であるから他の2者に比し、その物理的並びに化学的性質は僅かしか知られていない。

2. 3種の酸の加里塩の熱化学的性質並びに結晶構造の比較：

(1) 熱化学的性質の比較：3種の加里塩を夫々顕微鏡用プレートガラス上に少量宛載せ、ガスバーナー

で静かに加熱すると、シアン酸加里は暫時にして分解し始め、加里アジドは分解する事なく熔融する。然るに雷酸加里は加熱すると直に音を發し爆発する。

この定性的実験に依り前二者は熱に対し割合に安定なのに、後者は著しく不安定な事を認め得る。更に3種の加里塩の電子廻折写真を撮影する時、雷酸加里だけは約2分程度電子線を当てると分解し、試料がなくなつて了う。然るに他の3者は安定である。この現象も安定性比較の一資料となる。

次に3者の熔融点を測定するに

シアン酸加里は 220~230°C で分解を始め、250°C になつても熔融しない。

加里アジドは 250°C に至るも熔融せず、文献に依ると 355°C 附近より分解を始める；

雷酸加里は 50~60°C で分解し始め灰白色を呈する。150°C に於て突然爆発する。

(2) 結晶構造の比較

本研究に於て、加里アジド並にシアン酸加里の isomorphism である事を粉末法 X 線廻折写真に依り追試した。更に従来未着手の雷酸加里の粉末 X 線写真を撮影し、格子面間距離を求めた。

シアン酸加里		加里アジド		雷酸加里	
強度	格子面間距離	強度	格子面間距離	強度	格子面間距離
10	2.81	10	2.79	4	2.87
5	2.63	2	2.62	2	2.72
3	2.38	2	2.40	1	2.35
3	2.21	2	2.19	1	2.16
5	1.97	5	1.99	1	2.08
3	1.80	10	1.79	1	2.05
3	1.70	5	1.72	2	1.99
2	1.65	2	1.66	5	1.93
3	1.51	6	1.55	2	1.78
2	1.41	2	1.41	1	1.74
3	1.37	5	1.38	2	1.61
3	1.33	2	1.34	4	1.58
3	1.30	5	1.31	2	1.52
1	1.28	2	1.26	1	1.48
5	1.13	8	1.14	7	1.42
5	1.08	5	1.08	5	1.38
5	1.00	5	1.01	4	1.36
2	0.99	2	0.99	1	1.31

これに依り加里アジドとシアン酸加里は極めて類似した値を示し isomorphism であることが判る。然し

初めて得られた雷酸加里は構造決定迄は行わなかつたが、前二者とは相異なることは確認し得た。

4. 3種の酸の銀塩の起爆薬的性質並びに結晶構造の比較

(1) 起爆薬的性質の比較：シアン酸は加熱又は、衝撃に依り爆発現象を呈しない。加熱すると約 150°C から分解し始め、200°C 附近より褐色を呈するに至る。

銀アジド及び雷酸銀は典型的な起爆薬である。両者の発火点並に衝撃感度を実測する事に依り起爆薬としての鋭敏さを比較してみる。

(a) 瞬間発火点

銀アジド	352°C
雷酸銀	225°C

以上の実測値から雷酸銀は銀アジドより発火点が著しく低い。従つて熱に対しては後者がより不安定なことが判る。

(b) 衝撃感度

銀砂試験に依つて不爆点並びに完爆点を求めた。

	不爆点 (cm)	完爆点 (cm)
銀アジド	4	18
雷酸銀	1以下	8

(註) 落錘重量は 8.6g、但し銀アジドの落錘重量だけ 16.3g。

雷酸銀は銀アジドより著しく衝撃感度鋭敏である。

(2) 結晶構造の比較：3種の銀塩の X 線に依る結晶構造解析はそれが極めて困難なため、殆んど行われていない。この研究に於ても構造解析は不可能であるが、粉末法 X 線写真を依り 3種の格子面間距離を初めて求め 3者が isomorphism でない事を認めた。

シアン酸銀		銀アジド		雷酸銀	
強度	格子面間距離	強度	格子面間距離	強度	格子面間距離
3	4.53	2	4.29	10	5.00
3	4.13	4	3.85	2	4.53
1	2.84	1	3.42	2	3.83
3	2.72	3	3.28	10	3.49
10	2.65	3	2.84	1	3.31
10	2.57	3	2.70	1	3.25
1	2.48	3	2.56	1	3.10
1	2.43	10	2.33	1	2.99
3	2.33	2	2.05	1	2.90
1	2.28	9	1.99	1	2.81
1	2.25	3	1.81	1	2.73

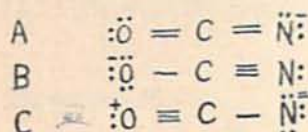
10	2.21	3	1.74	8	2.61
2	2.10	7	1.64	8	2.55
2	1.98	7	1.55	10	2.48
2	1.88	7	1.50	10	2.21
2	1.83	1	1.47	1	2.10
5	1.74	9	1.38	1	2.02
2	1.65	1	1.34	10	1.93
1	1.63	1	1.31	10	1.91
1	1.60	2	1.30	8	1.84

5. 結果の量子化学的考察:

アジドイオンの分子構造に関しては Pauling が量子共鳴の概念を導入する事に依り爆発性を説明した事は I 節に於て詳述した。本研究に於てはこれを更に拡張し、残りの 2 種の酸のイオンに対しても量子化学的な解釈を与えようと試みた。

(1) シアン酸イオンの分子構造と量子共鳴:

シアン酸イオンに就て可能な共鳴の型を考えると



の様な A, B, C 3 種の型が考えられる。

今ポテンシャル函数を次の様に置く

$$V(R) = \frac{1}{2}x_1k_1(R-R_1)^2 + \frac{1}{2}x_2k_2(R-R_2)^2 + \frac{1}{2}x_3k_3(R-R_3)^2$$

但し x_1, x_2 及び x_3 は上記の 3 種の構造が分子の状態に寄与する程度を示すもので $x_1+x_2+x_3=1$ の関係がある。 k が結合力定数, R が原子間距離である。 k の値は一重結合, 二重結合及び三重結合の場合は, 1:3:6 の比となる。平衡に於ける R の値は微分 dV/dR を零と置き R に就て解けばよい。かくすると

$$R = \frac{x_1k_1R_1 + x_2k_2R_2 + x_3k_3R_3}{x_1k_1 + x_2k_2 + x_3k_3}$$

即ち R は x_ik_i を重率とした R_i の平均である。

この式をシアン酸イオンの場合に使用する。

$$R_1 = C-O = 1.43$$

$$R_2 = C=O = 1.22$$

$$R_3 = C \equiv O = 1.10$$

$$R_1' = C-N = 1.47$$

$$R_2' = C=N = 1.27$$

$$R_3' = C \equiv N = 1.15$$

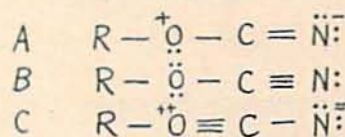
$$R = (\frac{1}{2} \times 1.43 + 1 \times 1.27 + 2 \times 1.10) / (\frac{1}{2} + 1 + 2)$$

$$= 1.17 \text{ \AA}$$

$$R' = (\frac{1}{2} \times 1.47 + 1 \times 1.27 + 2 \times 1.15) / (\frac{1}{2} + 1 + 2)$$

$$= 1.22 \text{ \AA}$$

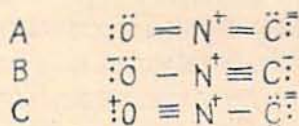
次に共有結合分子を考える場合には、次の 3 種が考え得られる。而も隣接荷電の則律には何等抵触しない。



KN_3 及び $KOCN$ の X 線に依る結晶構造の研究に依り Pauling は両者が isomorphism をなす事を以て $KOCN$ の O-C 及び C-N の原子間距離を KN_3 の N-N の値と同様の値を与えた。上述の A, B 及び C の 3 種の構造の寄与を種々変化させて、この N-N の値に近づかんとする試みは失敗に終つた。更に A, B 及び C は夫々同等の寄与をするものと考えて何等差支えない。且つこの計算法が妥当であるのは酸化炭素 COS, 亜酸化窒素 N_2O の原子間距離を同じ方法で求めて、これを実測値と比較すると良く一致する事に依つて明かである。故に $KOCN$ は $C-O = 1.17 \text{ \AA}$, $C-N = 1.22 \text{ \AA}$ の原子間距離でも $N-N = 1.15 \text{ \AA}$ の KN_3 と isomorphism となり得ると考えるのが妥当である。

(2) 雷酸イオンの分子構造と量子共鳴:

雷酸イオンに就ても可能な共鳴の型を考えると



C の構造は隣接荷電の則律から禁止され結局 A, B の 2 種のみとなる。A, B が同程度の共鳴をするものとする

$$R_1 = O-N = 1.36$$

$$R_2 = O=N = 1.15$$

$$R_1' = C-N = 1.27$$

$$R_2' = C=N = 1.15$$

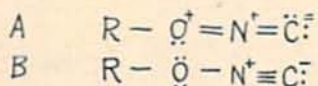
$$R = (\frac{1}{2} \times 1.36 + 1.15) / (\frac{1}{2} + 1) = 1.20 \text{ \AA}$$

$$R' = (1.27 + 2 \times 1.15) / (1 + 2) = 1.19 \text{ \AA}$$

この様にして ONC^- は原原子間距離略々左右相等しい。

ここに著しく興味があるのは酸イオンの原子間距離に於て左右対称性ある KONC が KN_3 と isomorphism でなくて、左右非対称ではあるが、一方が割合近似した原子間距離を有する KOCN の方が KN_3 と isomorphism であることである。

次にこの雷酸基に就ても共有結合分子を考えるに



となつて A は隣接荷電の則律に抵触し、共鳴不可能となり結局 B のみの構造となる。

(3) 3種の酸の加里塩の安定性と量子共鳴:

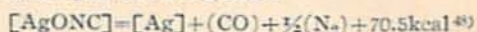
3種の酸の加里塩は殆んど完全なイオン結合性化合物である。故に3種の酸のイオンの共鳴数は加里アジドが3個、シアン酸加里が3個、雷酸加里が2個である。量子共鳴の数の少い事はそれ共鳴エネルギーの少いことを意味する筈である。即ち化合物としての安定性が小さい理である。既に述べた様に2種の酸の加里塩中雷酸塩が他の2者に比して熱的に不安定なものと加里アジドが予想したよりも著しく安定であるのとは全くこの量子共鳴の数の多少、従つて共鳴エネルギーの多少に帰因するとして説明し得る。

(4) 3種の酸の銀塩の爆発性と量子共鳴:

3種の酸の銀塩は加里塩とは逆に殆んど完全な共有結合性化合物である。故にこれら3種の酸基の共鳴数は共有結合型の場合に一致する。故に銀アジドは2個、シアン酸銀は3個、雷酸銀は1個である。即ち銀アジド及び雷酸銀は加里塩に比して夫々1個宛減少したのに、シアン酸銀は減少しない。シアン酸銀は起爆薬的性質を有しない。又加里塩に比し著しくは不安定とならない。然るに銀アジド並びに雷酸銀は典型的な起爆薬である。即ち加里塩に於ては殆んど認められなかつた熱的並に機械的衝撃に対し、著しい不安定性を示す。この顕著な事実とは全く量子共鳴の数の減少するとしないとによるものである。殊に銀アジドよりも雷酸銀の方が一段と感度鋭敏なのは前者が共鳴数2個であるのに対し、後者が1個である為、必然的に共鳴エネルギーが少いことによるのである。

量子共鳴数の減少に依り、どの程度共鳴エネルギーが減少するかをアジドに就て示すに Pauling⁶⁾ の計算に依ると3個の構造間の共鳴エネルギーは、約 45 kcal/mol、2個の構造間の共鳴エネルギーは 25 kcal/mol の程度である。即ち共有型の方がイオン型よりも約 20 kcal/mol 丈不安定である。

次にこの共鳴エネルギーの減少に依る不安定化と生成熱との関係を見ると雷酸銀は



シアン酸銀も同様の分解をするとすると



となり、両者の分解熱の差は 66.5 kcal である。

一方、シアン酸銀と雷酸銀との共鳴エネルギー差はアジドの場合と同一と考へ約 45 kcal である。雷酸銀の唯一つの結合型と之に相当するシアン酸銀の結合型即ち B 型との結合の安定度の差として約 20 kcal と考へ得る。⁵⁰⁾ 従つて両者を加へると 65 kcal となり前記の分解熱の差と略々一致する結果となり、量子共鳴エネルギー減少に依る不安定性の説明の妥当なことを知る。

(5) 3種の酸並に塩類の不安定化と、量子共鳴の数:

これまで論じて来た筈を一括し、3種の酸並に塩類の不安定化と量子共鳴数の関係を表示すると次の通りである。

	シアン酸	窒化水素酸	雷酸	
遊離酸	安定度	大	小	極小
	量子共鳴数	3	2	1
加里塩	安定度	大	大	小
	量子共鳴数	3	3	2
銀塩	安定度	大	小	極小
	量子共鳴数	3	2	1

X 総 括

1. 低温温度範囲に於て3種の雷示、トリニトロロズルシ鉛の感度の温度に依る変化は略々直線的である。従つて感度の温度に依る変化を表わす理論式は Taylor のよりも、新美氏の方が広い温度範囲に於てより普遍性があるといえる。

2. 各種起爆薬の温度に依る発火秒時の遅れを求めこれより活性化エネルギーを算出した。この値から起爆薬には鉛アジド型と雷示型との2種の型が存在することを確認した。これは M. Patry のクロノグラフに依り得た結果と一致する。

3. 起爆薬類の電橋に依る発火に対し電橋電流、電橋の長さを変化しその影響を測定した。

4. K. Dreikopf の理論式を吟味し、この式は実用的には単に定性的傾向を知るに価値がある丈であることを明かにした。

5. 点火力積と電流との関係から起爆薬を次の3種

に分類し得る事を発見した。

- (1) 発火電流小となるに従つて点火力積小となるもの
- (2) 発火電流に無関係に点火力積略々一定なもの
- (3) 発火電流小となるに従つて点火力積大となるもの

6. 各種起爆薬の点火力積を求めた結果は測らずも Patry の考え方を新しい事実により証明する事になった。

7. トリニトロロゼルシン鉛は電橋に依る発火の場合特に優れた性能を有することを見出した。発火点高く活性化エネルギー大であるのに点火力積は著しく小さい。

この原因を分子構造論的にピクリン酸鉛と比較しながら考察した。トクニトロロゼルシン鉛の直鎖状結合をなした分子構造が瞬間的な局部へのエネルギー付与に対して不安定であるに依ると結論した。

8. 起爆薬の感度の研究に結晶学上の不規則箇所並に第二次構造の概念を初めて導入し、各種雷汞の感度の差異及びトリニトロロゼルシン鉛の粒度と感度との関係をこの新しい概念に依り説明した。

9. 雷汞に於ける不規則箇所並に第二次構造の存在を下記実験に依り実証した。

- (1) 単結晶の顕微鏡的観察
- (2) 白色雷汞単結晶の加熱に依る変化の顕微鏡追跡
- (3) 粗製雷汞結晶の加熱に依る変化のX線追跡
- (4) 白色雷汞単結晶の瞬間的加熱に依る爆発の観察
- (5) 粗製雷汞の雷管圧填に依る結晶の圧潰の顕微鏡的並にX線の観察

10. ワイセンベルグのX線角度計並にブラツグの電離スペクトロメーターを用い、雷汞の結晶構造を解析した。即ち空間群は D_{2h}^{11} で水銀は面心立方格子を形成する。雷酸基の位置は水銀に消され、決定不可能である。

11. 雷酸基の位置は量子共鳴の概念を導入し、最も確率の大きい位置を推定した。

12. 得られた雷汞結晶像を基礎とし、次の諸事項を究明した。

- (1) 雷汞結晶の板状をなす事
- (2) 雷汞結晶のc軸方向に割れ易い事
- (3) 粗製雷汞結晶中の不純物の占める位置
- (4) 結晶中の不純物が発火点に及ぼす影響
- (5) 雷汞に於ける第二次構造の存在

(6) 雷汞とカリウムアジドとの結晶構造の非類似性

(7) 受当な雷汞の爆発機構像

13. 等配性を有するシアン酸、窒化水素酸及び雷酸の3種の酸並にこれらの金属塩類の化学的安定度更に感度を検した。これを総括すると、

- (1) 3種の酸の内雷酸最も不安定である
- (2) 3種の加里塩の内雷酸加里最も不安定で、爆発性を有する。之に電子照射すると爆発する事を見出した。
- (3) 3種の銀塩の内銀アジド、雷酸銀は爆発性を有し、起爆薬としての性能を有する。雷酸銀は感度一段と鋭敏で且つ発火点低い。

14. 3種の酸とその金属塩類の量子共鳴数を研究し、その数と不安定の順位とを対照すると

	シアン酸	窒化水素酸	雷酸	
遊離酸	安定度	大	小	極小
	量子共鳴数	3	2	1
加里塩	安定度	大	大	小
	量子共鳴数	3	3	2
銀塩	安定度	大	小	極小
	量子共鳴数	3	2	1

終りに本研究報告は昭和19年12月東京帝国大学理学部に学位請求論文として提出した“起爆薬の物理化学的研究”の主題となる部分を抜粋編纂したものである。(顕微鏡写真、X線写真による説明が重要な部分をなしているが、殆んど省略した)。敗戦後今日に至る迄の身辺の多事多端の為に機を逸し、発表を怠つた事は遺憾である。顧みると当時海軍に奉職、火薬火工兵器の研究に従事、戦時休戦の間に読めた論文で今日に於ては実験に、理論に尙意に満たない処が甚だ多い。

尙、本研究には恩師東大教授水島三一郎博士の絶大な御指導を受けた。深甚の謝意を表す。更に東大理学部鉱物学教室伊藤教授、沢田助教授には結晶解析の諸装置を使用する便宜を供与され、更に解析法に就て種々有益な批判を受けた。長友山口成人博士からは種々有益な批判を受けた。元海軍部内では、野村元次氏(当時技術少将)から研究遂行上種々の援助を受けた。椎原庸氏(当時技術大尉)には試料の合成並に調製に就て種々の援助を受けた。此処に列記して感謝の意を表す。

XI 文 献

- 1) W. Taylor & A. Wheale: *Pro. Roy. Soc.* **138** (1932) 92; *Trans Faraday Soc.* **34**, (1939) 995—1003
- 2) 新英政義: 火兵学会誌第32巻第5号 395~440頁
- 3) 1) 参照
- 4) Mallard et Le Chatelier: *Ann. Mines* 8e Serie 4(1883) p. 274
 Woehler u. Metter: *Z. S. S.* **2**, (1907) S. 204
 Woehler: *Z. Angew. Chemie* **30**, (1917) S. 33
 Taffanel, Dautriche, Durr, Perrin: *Ann. Mines* XIe Serie 7 (1919) p. 30
 Muraour: *Bulletin Soc. Chim.* (4) **41**, (1927) p. 620 (4) **39**, (1926) p. 1711
 Jouguet: *Mécanique des explosifs* Doin à Paris (1917) p. 138
 Hess u. Dietl: *Escalesu. Stettbacher: Initial explosivstoffe* S. 137; *Guttermann: Industrie der Explosivstoffe* S. 1895
 Hoitsema: *Z. Phys. Chemie* **21**, (1896) S. 147
 A. Langhans: *Z. S. S.* **17**, (1922) S. 122—6 131—3 150—3 159—62
 Farmer: *J. Chem. Soc* 121 (1922)
 Tamman u. Kroeger: *Z. Anorg. Chem.* **169**, (1928) S1—32
 W. E. Garner & A. S. Gomm: *J. Chem. Soc.* (1931) p. 2123
- 5) M. Patry: *Combustion et Détonation des Substances explosives* (1933)
- 6) "Explosives" Marshall. Vol I 2nd Ed. p. 509—10
- 7) Rinkenbach. *J. Franklin Institute* (1927) p. 369—376
- 8) W. E. Garner & H. R. Hailes: *Proc. Roy. Soc* **139**, (1933) p. 576—97
 Garner, Gomm & Hailes: *J. Chem. Soc* (1933) p. 1393
 Garner: *J. Chem. Soc.* (1934) p. 720;
Trans. Farad. Soc. **34**, (1939) p. 987—89
- 9) N. Semènov: *Chemical Reactions and Chemical Kinetics* p. 437
- 10) L. K. Frevel: *Z. Kristallogr. (A)* **94**, (1936) 197—211
- 11) S. B. Hendricks and L. Pauling: *J. Amer. Chem. Soc* **47**, (1925) p. 2904
 L. K. Frevel: *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, (1936) p. 779—82
- 12) Guenter, Porger und Rosbaud: *Z. Physik, Chem.* **6B** (1929) S. 459
- 13) L. K. Frevel. *Z. Kristallogr. (A)* **94**, (1936) S. 197—211
- 14) I. E. Knaggs: *Proc. Roy. Soc. A* **150**, (1935) p. 576—602
- 15) 12) 参照
- 16) F. D. Miles: *J. Chem. Soc.* (1931) p. 2532—42
- 17) L. Pauling: *Nature of Chemical Bond*
- 18) 16) 参照
- 19) A. Stettbacher: *Schiess-u. Sprengstoff* S. 328—29
- 20) L. Woehler: *B.* **38**, (1905) S. 1355
- 21) 二火研報 甲 第453号
- 22) Hailes: *Trans. Farad. Soc.* **29**, (1933) p. 544
- 23) C. A. Taylor & W. H. Rinkenbach: *J. Franklin Institute* **204**, (1927) p. 369
- 24) Hofmann und Roth: *B.* **43**, (1910) S. 682 及びその後の多くの論文
- 25) Eglrer; *J. Biol. Chem.* **35**, p. 565
- 26) 後藤格次…合成有機化学 239頁
- 27) 7) 参照
- 28) Harvey: *Trans Farad. Soc.* **29**, (1933) p. 428
- 29) 5) 参照
- 30) W. E. Garner & A. S. Gomm: *J. Chem. Soc.* (1931) p. 2123
- 31) K. Drekoft: *Z. S. S.* **29**, (1934) S. 1—5 43—46 71—74; *Sprengstoffe und Zuendmittel* S. 186—88
- 32) 原子間距離は総て L. Pauling "Nature of Chemical Bond" より採用した。
- 33) A. Smekal: *Physik. Z.* **27**, (1926) S. 837
Z. Physik. **55**, (1929) S. 289 及び以後の多くの論文
 F. Zwicky: *Phys. Rev.* **40**, (1932) S. 63—77
43, (1933) S. 270
Proc. Nat. Acad. Sci. **15**, (1929) p. 816
17, (1931) p. 524
 S. Orowan: *Z. Physik.* **79**, (1932) S. 573
Z. Krist. **89**, (1934) S. 327
- 34) 16) 参照
- 35) "Internationale Tabellen zur Bestimmung von kristallstrukturen" の記述法に従った。
- 36) W. H. Zachariasen: *Z. Physik. Chem.* **128**, (1927) S. 421
- 37) H. Braekken u. L. Harag: *Z. krist.* **68**, (1928) S. 123
- 38) 17) の p. 80
- 39) 17) の p. 179
- 40) 17) の p. 89

- 41) 格子面劈開とファンデルワール引力との関係は、理研山口博士がカドミウムのハロゲン塩類の電子廻折的研究に依り極めて明確な説明を与えた。B. Chem. Soc. Japan 17, (1942) p. 196—201
- 42) L. Woehler u. A. Berthmann: Z. angew. Chem. 43, (1930) S. 59
- 43) 仁田勇：分子構造論(岩波全書) 192頁
- 44) Baeyer: A. 114, 165
- 45) Denis & Isham: J. Am. Chem. Soc. 29, (1907) p. 216
- 46) Wiel und Hess: B. 42, S. 1348
- 47) 17) の p. 210
- 48) H. Kast u. Selle: B. 59, (1926) S. 1926
- 49) $[Ag] + [C] + \frac{1}{2}(N_2) + \frac{1}{2}(O_2) = [AgOCN] + 23.1kcal$ B. Thch. 2, 375
- 50) 即ち両者の安定度の差を主としてO—NとO—Cとの一重結合のエネルギー差と考へ得る。O—Cの結合エネルギーは70.0kcalである。(17)の p. 53) O—Nに関しては未だ此種エネルギーは求められていない。亦簡単には求められない。然しながら諸種の資料から大略50kcal程度と推定される。

爆薬に依るメタン空気混合物の着火機構

(昭和28年9月10日受理)

日野 熊 雄・初 見 彊

(日本化業株式会社厚狭作業所)

摘 要

白砲内にて爆薬を爆轟せしめ、之に接した爆発室内にメタン空気混合物を入れてその着火を問題とする場合、爆薬の爆轟生成ガス中の活性分子とメタン空気混合物との相互間の反応速度が一定値以上となつた時、メタン空気混合物に着火すると仮定を基として着火条件式を導出し、爆薬内の燃焼抑制剤(例へば塩化ナトリウム、タルク等)の含有率100x%と不着火限界薬量 W_0 との間には次式が成立することを導いた。

$$W(1-x)\exp[-E_0/R_0(T_0-ax)] = I \quad \dots (1)$$

但し E_0 は爆轟生成ガス中の活成分子のエネルギー、 R_0 はガス常数、 T_0 は $x=0$ の基準爆薬の爆発温度、 a は抑制剤の含有に依り爆発温度が低下する低下率を表わす常数、 I は着火の臨界反応速度を表わす常数で一定の爆発室に対しては一定である。ニトログリセリンゲル12.4%トリニトロトルオール2%及びニトログリセリンゲル10.4%を鋭感剤とし食塩、タルクを抑制剤とする二系列の爆薬に対し小型白砲よりの発射試験に依り W と x の実測値、 T (爆発温度)の計算値を用いて、(1)式の成立することを確めた。何れの場合も $E_0=27.65kcal/mol$ で $I=0.0631g$ であつた。第一の系列に対しては $T_0=3100^\circ K$, $a=3100$, 第二の系列に対しては $T_0=2780$, $a=2360$ である。

次にメタン空気混合物内に爆薬を懸吊した場合の着火機構を考察し、この場合には爆発生成ガスの高圧に依る圧縮仕事に依り着火すると仮定して導かれる条件式 $W=299/(9.6-14.2x)$ が成立する事を系列Ⅱに依

る実験に照して確めた。

「白砲に依る不着火限界薬量は爆薬の爆轟温度に依り支配され懸吊に依る不着火限界薬量は爆速に支配される」という近時のイギリスの研究者の結論が殊に後者の場合成立しないことを上述の研究結果を基にして論じた。

§1. 緒 言

従来メタン空気混合物の電気点火等については多くの基礎的研究が行われているが、爆薬に依る点火については理論的にも実験的にも基礎的研究が殆んど行われて居らず、或る物は単なる仮説と計算に終つて系統的実験に依る実証がないため実用上の研究の参考となり得ず、又多くの試験は無系統的に当面の実用着火性の検討に終つている為、之も実用設計式を与えるに至らない。依つて筆者は小型白砲試験装置を設計製作して系統的に組成を変えた多数の爆薬を用いてメタン空気混合物に対するその不着火限界薬量を実験的に求め、その間の規則性を明らかにし、次にこの実験法則を理論的に説明せんと試みた。

§2. 実 験

実験的研究の経過の詳細は別に「高安全度硝安ダイナマイト(S硝ダイ)の研究」¹⁾として報告してあるので此処にはその概略のみを記する。

メタン試験に用いたメタンガスは天然発生メタンで空気混合物9.0±0.3%として用いた。特殊鋼製小型白