

依て次に之より弱い雷管蓋即ち厚味 0.4 mm の銅製雷管蓋を使用し、之に三味爆粉を極少く 0.02 g を 500 kg/cm² の壓力にて壓搾せる雷管を逆にし上と同様直接感度試験を行ひたるに遙に鋭感となれり。代表的試験結果を圖 9 NO. 3, 4, 5 に示す。此の場合臨界爆點に於て感度曲線に引ける切線より S の値を求むれば豫想せる如く感度特数は 2 となる。

即ち藥量に依り S の値は變化し藥量多い程 S の値は大となる。尙雷管の場合にも理論式と實驗値は良く合致する事を確認せり。

IV 爆薬直接感度試験

参考の爲爆薬に対する直接感度試験成積に付感度理論式の適用を試みたり。新見博士のテトリールに関する實驗結果を使用せり。

即ち厚味 0.01 mm 直徑 10 mm の錫蓋にテトリール 0.08 g を 25 kg/cm² に壓搾せるものを試料とし、重量 2,804 kg の重錘を落下せしめ、發火率を求めたる成績を圖 10 に示す。臨界爆點は 35.0 cm にして感度曲線に引ける切線より S の値を求むれば極めて大きく 4 である。

VII 實用感度係數の味吟

以上實驗より求めたる實用感度係數を要約せば表 1 の如し。

前述の起爆機構に関する實驗の結果起爆薬が發火する場合には、衝撃のエネルギーを受けて結晶破壊せられ、爆發中心形成され、續いて連鎖反應に依り化學反

應は急激に進行し、爆發に至るものと推定せらるゝを以て起爆薬の各粒子は衝撃を受ける状況に依り、感度に差異を生ずる理にして衝撃を直接受ける程、感度は鋭感にして、(7) 式に於ける E は K に近づく事となる。即ち S の値は小さくなる筈である。

今間接感度試験を見るに火薬は粒子小なる白色硅砂の間に挟まれたる状態に於て、落錘の衝撃を受ける結果充分なる衝撃力の爲極めて發火し易くなり、從て實用感度係 S 數は直接感度試験より小さく表はれる事となる。即ち直接感度試験に於ては S は 1 又は 2 なるに對し、直接感度試験に於ては 2~4 である。

又同一種類の火薬を使用せる場合には藥量が多い程火薬の破壊に餘分のエネルギーを必要とする爲 S は大となる。即ち間接感度試験に於て 2,000 kg/cm² に壓搾せる雷管に對し一個の試料 0.02g の場合は S=2 なるも、0.04 g の時には S は増大して 3 となる。又雷管の場合に就ても同様にして藥量 0.02 g の場合は S=2 なれども、藥量を増加して 0.10 g とせば S=4 と増大す。此の場合試料の直徑は同一なるを以て藥量の増加は藥高の増加を來す結果所要エネルギー大となり、從つて S は大となり上述の假定は正しき事を確認せらる。

以上の結果より實用感度係數 S は火薬の種類、藥量及試験方法により變化すれども、藥量並に試験方法を規定せば同一理論式にて感度曲線を表はす事を得從て臨界爆點を求むれば火薬類の感度を比較する事可能にして感度を知る上に最も確實なる方法である。

三硝酸ニトロイソブチルグリセリンに関する研究

(昭和 23 年 10 月 1 日 受理)

齋 藤 耀

(藤澤藥品工業京都研究所)

I 緒 言

三硝酸ニトロイソブチルグリセリンはニトログリセリンの代用品として周知の爆薬である。Stettbacher の研究に依れば、此の爆薬は起爆薬で容易に點爆され安定度も良好で、ニトログリセリンより猛度大で、單

一化合物としては最強の爆薬であると結論している。原料ニトロメタンは合成困難であつたが、1932 年頃より米國の H. B. Hass 一派に依り、低級パラフィン類の氣相硝化反應の研究が行はれ著るしい成果を挙げニトロメタンの入手も容易となつた。特に三硝酸ニトロイソブチルグリセリンも 1940 年頃に多量生産の方式が確立され、ニトログリセリンの壘を壓しつゝあることは注目し得る。我國に於ては原料ニトロメタンの製造の困難及中間體ニトロイソブチルグリセリン

*) Commercial Solvent Crop. New York N. K. U. S. A. に於て各種ニトロパラフィンが工業薬品化されている。

の精製の困難等から顧みられない現状にあるが、將來ニトロメタンの製造可能となれば、此の爆薬の製造も考えられるので、三硝酸ニトロイソブチルグリセリンを合成し、其の製造法及諸性質を検討する爲以下の實驗を行つた。

II ニトロメタン

(1) 合成

ニトロメタンの合成法としては Meyer Walden²⁾ Banberger Kolbe³⁾の方法があるが何れも收量は良好でない。氣相硝化法に関しては Hass⁴⁾の詳細な研究

がある。以下の合成には Kolbe の方法に據つた。

實驗方法：試料モノクロル醋酸は化學用純品、亜硝酸ソーダ及苛性ソーダは工業用品を使用した。モノクロル醋酸 50% 水溶液に炭酸カリ 42% 水溶液を加えて振盪し、最初に析出する沈澱を溶解せしめ之に亜硝酸ソーダ 50% 水溶液を加えて冷却器を附して加熱蒸溜した。溜出するニトロメタンは直ちに水性液と分離し CaCl₂ を加えて乾燥し、次で酸化水銀と共に再蒸溜する。水性液は反覆蒸溜してニトロメタンを回収する。

實驗結果：表 1 の如くである。

實驗番號	モノクロル醋酸 (g)	亜硝酸ソーダ (g)	ニトロメタン收量		收率 (%)	記 事
			粗製品 (g)	精製品 (g)		
1	100	73	11.8	9.8	15.4	普通の蒸溜装置
2	100	90	12.0	10.0	15.7	同上 亜硝酸ソーダ過剰
3	50	36	8.7	7.3	22.3	同上 醋酸 34.5 g 添加蒸溜
4	100	73	23.4	19.9	31.0	長空氣冷却管附蒸溜装置
5	150	109	36.0	29.0	30.4	同上
6	100	70	25.7	22.6	35.0	同上 但 pH, 12
7	100	65	29.5	25.1	39.0	同上 モノクロル醋酸過剰
8	100	65	28.8	24.7	38.6	同上

(註) 粗製品とは溜出物中より油狀物質として、分離したもの。

精製品とは回収ニトロメタンも含有し、脱水精溜したもの。

(2) 性質

精製したニトロメタンは無色透明流動性液體で沸點 101°C (101°~105°C)⁸⁾ 凝固點 -29.0°C (-30.5°C)⁹⁾ 比重 D₄¹⁰⁾ = 1.1580 D₂₀¹⁰⁾ = 1.1382 (D₂₅¹⁰⁾ = 1.1330) 水 100 に対する溶解度 9.10 である。其の他の化學的性質、熱力學的特性及誘導體に就ては省略するか火藥方面への利用として注目すべきものは、ニトロメタンソーダ鹽と鹽化第 2 水銀とより雷汞の製造及鉛藥の溶劑としての利用がある。

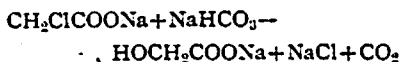
(3) 考察

ニトロメタン生成反應は次式の如くである。即ち

$$\text{CH}_2\text{ClCOONa} + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{NO}_2\text{COONa} + \text{NaCl}$$

$$\text{CH}_2\text{NO}_2\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{NaHCO}_3$$

茲に副生する重曹は、モノクロル醋酸の他の分子と作用して次の如き副反應を起す結果、ニトロメタンの收率は良好でない。



仍て生成する重曹を反應系外に除去すれば、收率も上げ得るとの見解で硫酸を加えて、蒸溜する方法も好結果を得られなかつた。

反應開始前の反應液を可成濃アルカリ度に保ち、少しく收率の向上を見た。

最も影響の著しいのは、蒸溜操作で特殊の長大空氣冷却管 (徑 1 cm, 長さ 120 cm) を蒸溜フラスコの上部に附し、蒸溜し好結果を得たが、蒸溜操作を改良すれば更に收率の向上を望み得るものと思はれる。

III ニトロイソブチルグリセリン

(1) 合成

實驗方法：供試試料ニトロメタンは沸點 101°C、ホルムアルデヒドは市販ホルマリン水 (純度・38%) 重碳酸ソーダ及炭酸ソーダは化學用純品を使用した。

ニトロメタン及ホルマリンを還流冷却器を附した三頸コルベンに容れ攪拌し温度が反應熱で 40°C を越えぬ様に注意して、アルカリを少量宛添加し漸次温度を上昇せしめて 85~90°C に 2 時間保つ。後内容物を活性炭で脱色濾過し結晶析出し始める迄減壓縮小し放冷すれば、結晶は完全に析出する。條件に依り濃縮後シラップ生成著しく結晶の分離困難となることがある。實驗番號 1 及 2 はアルカリの全量を最初より添加しておいた。

實驗結果：表2の如くである。

表 2

實驗 番號	ニトロ メタン (g)	38%ホル ムマリ ン溶液 (cc)	ニトロメタ ンに對する ホルマリ ンのモル比	縮 合 劑	反 應 状 況	粗製ニトロインブチルグリセリン		
						融 點 (°C)	收 量 (g)	收 率 (%)
1	200	800	3.2	NaHCO ₃ 2.0 g	褐色著しい	120~134	319	64.2
2	150	555	3.0	NaHCO ₃ 1.5 g	濃縮後シラップ生 成少	110~130	209	55.0
3	150	734	4.0	同 上	結晶分離困難	121~135	150	40.5
4	100	725	3.5	KOH 1.0 g	反應中 pH7.0 に 保つ	125~131	167	67.5
5	100	425	3.5	Na ₂ CO ₃ 3.0 g	同上 シラップ生 成少結晶分離容易	112~135	172	69.5
6	100	244	2.0	KOH 2.0 g	シラップ著量黒褐 色に重合す	-	-	-

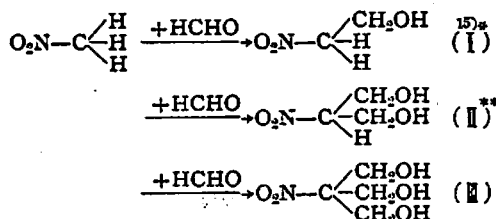
(2) 精 製

ニトロインブチルグリセリンは水、アセトン、アルコール等に易溶、エーテルに難溶性性質を利用し、アルコールより再結晶しエーテルで洗滌する方法を繰返した。精製品の融點は 155°C で再結晶を繰返しても融點 160°C 以上のものは得られなかつた。因みに融點は研究者に依り異り Stettbacher は 164~165°C¹¹⁾ Aubry は 158~159°C¹³⁾ Hoffwimmer は 149°C¹⁴⁾ を記載している。

茲に得た結晶は純白色針狀晶で窒素量 9.26% (理論量 9.27%) である。

(3) 考 察

ニトロメタン及ホルムアルデヒドの弱アルカリ性に於ける縮合反應はアセトアルデヒド及ホルムアルデヒドの縮合に依るペンタエリスリトールの生成機構に類似し、次の如く段階的に進行するものと考へられる。即ち



ニトロインブチルグリセリン (III) を生成する迄にモノ及デメチロールニトロメタン (I, II) を生成し反應液中のアルカリ度に依り複雑な反應機構を呈する。實驗結果よりみれば反應液は pH 6.5 に至り急激に反應を開始し更にアルカリを加えつつ、常に微アルカリ性で、反應を進行せしむれば反應終了後 pH 6.0 となる。多量のアルカリ又は KOH の如き強アルカリ

*) 沸點 89~90°C/4 mm $d_4^{15}=1.300$ $n_D^{15}=1.4438$.

**) 沸點 157~158°C/7 mm 融點 58~59°C.

劑を使用すれば反應系中のアルデヒドの縮合的重合起り濃縮中にシラップ状物の生成多くなり結晶の分離を困難ならしめると共に收率を低下する。仍て縮合劑は炭酸ソーダ或は重曹の如きものを使用し、反應液中の pH を常に 7~8 に調整すれば好結果が得られる。

收率は Stettbacher 約 65% で Aubry の 95% は生成品の融點不明で疑問の餘地がある。斯くの如く反應はペンタエリスリトールの合成に類似し收率及生成品の融點の不明確な點も同様なのは興味がある。

IV 三硝酸ニトロインブチルグリセリン

(1) 合 成

實驗方法：供試試料ニトロインブチルグリセリンは融點 155°C 混酸は工業用發煙硝酸 (比重 1.51) 40 部に對し濃硫酸 (比重 1.84) 60 部のものを使用し酸成分の分析は行はなかつた。硝化は硝酸のみ又は混酸何れでも可能であるが生成した硝酸エステルを分離するには硫酸を追加するか水にて稀釋するを要する。硝化方法はグリセリンの硝化方法に準じて反應温度は 20°C 以下に保ちニトロインブチルグリセリンの結晶を少量混酸中に添加し、2時間放置後硝化物及廢酸の十分に分離するを俟つて分離した。

實驗結果：表3の如くである。

表 3

實驗 番號	ニトロイ ンブチル グリセリ ン (g)	混酸 (g)	混酸 理論 倍量	粗製品 收 量 (g)	比 重 (20°/4°)
1	200	1,304	2.0	431	1,679
2	100	975	3.0	210	-
3	100	652	2.0	分離中爆發的分解す	-

(2) 分 離 精 製

硝化後約 2 時間放置し廢酸を分離し硝化物を水中に注加して精製する。硝化物は 2 回水洗後 4 倍量のエー

テルに溶解せしめて微アルカリ洗滌及水洗滌を繰返し洗滌水が中性を示すに至り、常温減壓でエーテルを驅逐し水と分離し更に芒硝で脱水乾燥する。エーテルの痕跡を除去する爲硫酸乾燥器中で、減壓下に放置すれば15日間で恒量を示す。此のエステルは不揮發性であるから水及エーテルを除去した製品は純品と見做し得る。之は淡黄色透明粘稠性液体で比重 $d_4^{15}=1.655$ (Stettbacher $d_4^{20}=1.626$) 窒素量 29.49% (理論量 29.47%) 融點 -35°C 粘度ニトログリセリンの約9倍であつた。

(3) 考 察

ニトロイソブチルグリセリンの硝化反應は發熱なく、硝酸理論倍量を1.5~2.5とすれば結晶粒子の大小等に關係することなく極めて容易に反應行はれる。但し不純分含有試料(特にシラップを含む低融點物)

の硝化は爆發的分解の虞れある故、仕込に用ひるニトロイソブチルグリセリンは可及的純度高いことが必要である。少量試験の結果は融點 150°C 以上のものは安全と認められる。硝化分離直後の粗製品はニトログリセリンと同様 10~15% の酸を含み、比重は 1.64 ($20^{\circ}/4^{\circ}$) であつた。水洗滌後乳濁化し分離困難となるのは實用價值を著しく減ずるもので、更に精製法を研究する必要がある。

V 三硝酸ニトロイソブチルグリセリンの火藥的特性

(1) 火 藥 特 徵 數

火藥特徵數をニトログリセリン及ニトログリコールと比較すれば表4の如くである。

	三硝酸ニトロイソ ブチルグリセリン	ニトログ リセリン	ニトログ リコール	記 事
爆發容積 V_0 (l/kg)	705	716	738	
爆發熱 Q_D (kcal/kg)	1,655	1,541	1,655	恒壓 (水は水蒸氣として)
爆發熱 Q_v (kcal/kg)	1,674	1,559	1,675	恒容 (水は水蒸氣にして)
爆發熱 Q_p (kcal/kg)	1,766	1,657	1,794	恒壓 (水は液體として)
爆發溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	4,627	4,370	4,420	Kast 法に依る ¹⁶⁾
爆發溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	4,870	4,660	4,770	Nernst-Wohl 法に依る ¹⁶⁾

(2) 安 定 度

アーベル耐熱試験の結果は表5の如くである。

試料番號	1	2	3	平均	記 事
耐熱時間 (分)	2.2	2.3	2.4	2.3	温度 82.5°C

試料精製不十分の爲耐熱安定度不良と考えられる。

(3) 發 火 點

瞬間發火點を測定しニトログリセリンと比較した結果は表6の如くである。

藥 種	三硝酸ニトロイ ソブチルグリセリン	ニトログ リセリン
發火溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	255	360

(4) 感 度

5kg 落錘感度試験をニトログリセリンと比較した結果は表7の如くである。

藥 種	符號	落錘不燃點 (cm)	摩擦不燃壓 (kg)
三硝酸ニトロイ ソブチルグリセリン	イ	47	>60
	ロ	18	>60
	ハ	13	>60

ニトログリセリン	イ	24	>60
	ロ	2	>60
	ハ	6	>60

註 (イ) 錘筒徑 11.3mm 藥 1 滴裝填。
(ロ) 同上 藥 50 タルク 50 混合物藥量 0.1g 裝填。
(ハ) 同上 濾紙に藥 1 滴浸潤せしめたものを裝填。

(5) 猛 度

キャスト猛度計を使用し、猛度試験の結果は表8の如くである。

藥 種	銅柱壓 縮長 (mm)	同 抗 (kg)	同 平均 (kg/cm ²)	比
三硝酸ニ トロ イソブチ ルグリセ リン	12.07	2493	756	134
	11.97	2552		
	12.64	2156		
	12.55	2210		
ニトログ リセリン	13.55	1780	3552	100
	13.37	1695		
	12.08	1883		
	13.18	1818		

註 供試容器肉厚 1mm, プリキ鐵, 藥量 40g, 起爆 8 號テトリール雷管。測定銅柱無隙隙 10×15mm。

VI 結 論

(1) モノクロル硫酸及亜硝酸ソーダよりニトロメタンを合成し(收率 34%) 2, 3 の性質を調べた。

(2) ニトロメタン及ホルムアルデヒドよりニトロインブテルグリセリンを合成し(收率 69%), 再結晶のみに依る精製では融點 160°C 以上の純品を得難いことを認めた。

(3) ニトロインブテルグリセリンを硫酸混酸で硝化し, 三硝酸ニトロインブテルグリセリンを得たが, 其の精製法に就ては將來の研究に俟つ。

(4) 三硝酸ニトロインブテルグリセリンの火薬的特性を試験した結果, ニトログリセリンに比較して威力大, 感度鈍感悪化性大で優秀な高性能火薬と認められた。原料ニトロメタンの製造容易となれば將來性がある。

本實驗に御助言を賜つた千藤三千造博士並に火薬的諸試験を擔當された諸氏に感謝の意を表する。

文 献

(1) Stettbacher; Nitrocellulose, 5, 203 (1934)

- (2) V. Meyen; Ann., 171, 32 (1874)
Bewad; J. Russ. Phys. Chem. Ges., 24, 126
- (3) Walden; Ber., 40 3,216, 4,301 (1907)
- (4) Bamberger & Seligmann; Ber., 35, 4,299 (1902)
- (5) Kolbe; J. pr. [2] 5, 427 (1872), 8, 316 (1874)
Ber., 41, 4,457 (1908)
- (6) Hass; Ind. Eng. Chem., 32, 427 (1940)
- (7) 邦譯 Organic synthesis p. 437
- (8) Schitt; Ber., 19, 567
- (9) Gabriel; Ind. Eng. Chem., 32, 887 (1940)
- (10) Perkin; Soc., 55, 687
- (11) Berthelot & Matignon; A. ch., [6] 30, 567
- (12) Thomson; Ph. Ch. 52, 343
- (13) Aubry; Mem. Poudr., 201 (1932~3)
- (14) Hoffwimmer; Z. ges. S. S. 7, 43 (1912)
- (15) Gorski & Nakarow; Ber., 67, 996 (1934)
- (16) Stettbacher; Z. ges. S. S., 28 86~95 (1933)

混酸組成とニトログリセリン收量との關係に就て

(昭和 23 年 10 月 5 日 受理)

南 坊 平 造

(日本化薬株式会社)

I) 緒 論

1. 化學方程式

名 稱	グリセリン	硝 酸	ニトログリセリン	水
分子式	$C_3H_5(OH)_3$	$+3HNO_3$	$=C_3H_5(NO_2)_3$	$+3H_2O$
分子重	92	3×63	227	3×18
比 率	100	205.4	246.7	58.7

2. 脱水劑の必要

ニトログリセリンの製造には, 反應の進行と共に水を生じ, その爲に硝酸が稀薄されて, 従つてこの化學反應の速力が次第に鈍くなり, 遂に平衡状態に達する故にこの反應を完全に進行せしむるには, この生成した水を取去るため, 脱水劑を加へる必要があり, 従つて硫酸が脱水劑として, 使用せらるゝに至つたのである。脱水劑としての硫酸は成るべく少量で, この目的を達せしむるため, 濃硫酸(96% H_2SO_4) より發煙硫

グリセリンに硝酸を作用するとニトログリセリンを作り, 他面に水を生ずるその化學反應は次式で示されてゐる。

酸(遊離 SO_2 22%~50%) へと進んだ。又硝酸も 98% のものを用うる様になつた。

3. ニトログリセリンの工業的收量

ニトログリセリンの工業的製造に際しての收量は, 上の反應方程式より計算したグリセリンに對して, 249.7% 取り得るかといふ事に就ては次の事を考慮せねばならぬ。

(イ) 使用されたグリセリンの全部が化學方程式通りニトログリセリンとなるか