

ジアゾチニトロフェノールに就て

(昭和 18 年 7 月 24 日受理)

會員公文 一六*

第一報

簡單なる定量分析法 (附 D.D.N.P に對する光の影響)

ジアゾチニトロフェノールを以下 D.D.N.P と略記す

起爆劑としての D.D.N.P に關する報告はその數少く、之が分析に就ては Dumas 氏法に依りその全窒素量の測定を行ひたる外、未だ分析法の發表を見ず。今回之が化學的・物理的性質探究の端緒としてその定量分析につき二、三の實驗を行ひたり。

一般にジアゾ化合物の定量方法には①ジアゾ状態の窒素を完全に發生せしめその瓦斯の容積を測定する方法②ハイドロサルファイトの溶液に依り定量的に還元する方法③ナフトール又はナフトール系スルホン酸類を以てカップリングにより定量する方法等ありそのうち③の方法は最も普通に行れあるところにして D.D.N.P の定量も大體本法に準じて行ひたり。

I. D.D.N.P 溶液調製に關する検討

D.D.N.P. は不幸、水に難溶性なる爲めその儘にては③の方法に従ふを得ず之が溶解度を高むる方法につき二、三検討を行ひたり、即ち 10°C に於ては 100 cc の水に僅か 0.01 g 溶解するのみにしてかゝる稀溶液にては分析困難なり。又温アルコールには比較的溶解するも (50°C に於て 100 cc 中 2.4 g) 10°C に於ては 100 cc 中に 0.6 g 溶解するのみ。然るにアセトンには 10°C に於て 100 cc 中に 4.7 g 溶解し更にアセトン溶液に一時に水を加ふる時は D.D.N.P の結晶を析出することなく濃度高き水—アセトン溶液を得らるゝことを認めたり (逆に水中にアセトン溶液を注加する時は D.D.N.P 結晶析出す) 本事實は分析に甚だ有利にして之を利用せば比較的濃度高き溶液状態に於て均一なるカップリングを行ひ得らる。

II. 溶液濃度變化の検討

溶媒中にアセトンを含むる故水溶液の場合よりその濃度變化し易きは當然にしてこの點注意を要するもアセトンの各温度に於ける蒸氣壓は次の如し

温度 °C	-10	0	+10	20	30
蒸氣壓 mm					
アセトン	39	67	116	185	283
水	1.9	4.6	9.2	17.5	31.8

アセトンの 5% 水溶液につき蒸發に依る液量の變化を實測するに次の如し

	調整後 10 分に於ける 1 cm ² 當蒸發量	全液量 500 cc の場合 の百分率
水	0.0008 cc	0.00016 %
5% アセトン水溶液	0.006 cc	0.0012 %
但し測定時氣温 25°C 液温 24.5°C 氣壓 752 mm 温度 48		

* 朝鮮火藥製造株式會社技師

以上の如くなるも實際分析を行ふは 10°C 前後目分析は調製直後行ひ得らるゝを以て本分析の範囲内にては濃度變化影響なし。

III. D.D.N.P のカップリングに依る呈色

D.D.N.P は各種のアゾ成分と速にカップリングし色素を生成す。即ち


アゾ成分	色調	アゾ成分	色調
レゾルシン	赤	m-トリレンジアミン	桃
H-酸	青	γ-酸	紫
R-酸	淡桃	g-酸	紫

顯色速度はレゾルシン最も速く m-トリレンジアミン及 H-酸之に次ぐ。又その色調は H 酸の青色及びレゾルシンの赤色最も明瞭にしてレゾルシンの場合に於ては、濾紙上呈色にてその濃度 0.0001% 迄識別し得られたり。

IV. 滴定に使用すべきアゾ成分の選定

カップリング法に依る定量分析には一般にアゾ成分として β-ナフトールシュフェー酸、R-酸等用ひられ居る如きも D.D.N.P には以下の如き理由に依りレゾルシンを使用することゝせり。

① レゾルシンはカップリング反應最も速にしてしかもその色調は鮮明なる赤色且前項の如く濾紙上呈色にて 0.0001% 溶液迄識別し得らる。

②  モノアゾ色素生成と同時に XX' に於てチスアゾ色素生成の恐あるも實驗の結果豫めレゾルシン溶液をアルカリ性となしおく時はチスアゾ色素生成せざることを確認せり。

③ レゾルシンの精製品はナフトール系スルホン酸類の精製品に比し純度極めて高く且その定量分析も容易なり。

④ ナフトール系スルホン酸類は純品市販殆んど無くその入手は甚だ困難なるに反しレゾルシンなれば如何なる地にても容易に入手し得られ、日本藥局のものにても容易に精製し得らる。

V. レゾルシンの定量分析

レゾルシンの定量には①一定量の臭素を之に作用せしめ過剰の臭素を逆測する方法②過マンガン酸カリにてレゾルシンを酸化しその過剰を逆測する方法③亞硝酸ソーダにてニトロソ置換に依り測定する方法等あり。

今回は便宜上②の方法に従ひたり。

即ち C.M. Pounce 氏法 (Jour. Ind. Enger. Chem. 5, 218 (1913)), レゾルシン 0.4 g を 1000 cc の蒸溜水に溶す。別に N/10 KMnO₄ 50 cc を有栓 Erlenmeyer フラスコに採り 3~4g の NaHCO₃ を加へ靜に攪拌しつつ之にレゾルシン液 25 cc を加ふ。次に栓を除きたる儘 5~10 分間煮沸 60°C に冷却せる時稀硫酸を加へて酸性となし約 2 分間放置す。室温迄で冷却せば蒸溜水を加へて液を稀釋し之に KI 20% 液 5 cc を加へ遊離せる沃度を N/10 チオ硫酸ソーダ溶液にて澱粉を指示薬とし滴定す。

$$1 \text{ cc N/10 KMnO}_4 = 0.00044 \text{ g レゾルシン}$$

となる。

以上の方法に依り精製せるレゾルシンを定量せるに 100.4% を得たるを以て之を純品として使用することとせり。

VI. D.D.N.P の定量分析

D.D.N.P はアルカリ性溶液に於てレゾルシンと速にカップリングし赤色の色素を生成す。然れどもレゾルシンはアルカリ性溶液に於ては次第に分解し D.D.N.P も亦冷アルカリに依り直に分解せらるるを以て何れの液も豫めアルカリ性となしおくを得ず。

更にチアゾ化合物の定量に於て豫め中性に於てアゾ成分規定液中に相當量より稍、少量のチアゾ液を加へ次で之に豫め決定せる量のアルカリを加へ顯色せしむる方法は山本永之助氏の推奨する處(工化. 32. 10. 947) なれど D.D.N.P-レゾルシン顯色の場合本法に従へばチアゾ色素生成のおそれあり。實驗結果は 60%, 69%, 68%, 70%, 67% の如く低き値を示す。豫め液を酸性とし後之にアルカリを加ふる方法は更に不可なり。

依つて未だ不完全なれど以下の如く操作することとせり。即ち D.D.N.P 0.4~0.5g を精秤し 20 cc の冷アセトンに溶解す。之を外部より氷冷しつゝ豫め冷却せる水を氣泡の生ぜざる様注意しつゝ一時に加へ(本操作に於てはしばしば D.D.N.P 分解し窒素瓦斯を發生するを以て特に氣泡に注意を要す) 全容を 500 cc とし着色有栓瓶中に貯ふ。外部より氷冷せる 500 cc ビーカーに N/200 レゾルシン液 50 cc を正確にとり 5% Na_2CO_3 液 7 cc を加へ後直に氷冷せるピペットにて相當量より稍、少量の D.D.N.P 溶液 (50 cc) を攪拌しつゝ加へ顯色せしむ。

別に濾紙上に少量の食鹽を置き上記カップリング液をガラス棒の先にて食鹽に滴下し生成せる色素を濾紙上にて鹽析せしめ無色浸潤液の未だ四圍に擴らざる中に速に之に接近して別に準備せる D.D.N.P 液をつけ兩液境界に赤色帯を生ぜしめてレゾルシンの殘留を検し D.D.N.P の不足分を氷冷せる 1 cc ピペットにて加へ前同様濾紙上呈色にて赤色帯の生ぜざる點を以て終點とす。

D.D.N.P 液の所要量よりその純度を知り得。

以上の方法に従ひ精製せる D.D.N.P の定量を行ひしに 99.7%, 99.1% を示したり。

VII. アセトン・ソーダ温度の影響

① アセトンの影響。本定量法に於てはその溶媒の一部にアセトンを使用しあるを以て之が分析に對する影響を検討せるにアセトン量の如何に拘らず分析結果は一定の値を示したり。即ち

50 cc に対する アセトン添加量	カップリング	D.D.N.P 純度
—	+5°C	99.9%
5 cc	8°C	99.9%
10 cc	5°C	99.5%
20 cc	5°C	99.9%

② ソーダの影響。 Na_2CO_3 の量充分ならざればカップリング反應の進行不完全なる爲分析結果は 100 以上の高き値を示し著しく過剰なる時は D.D.N.P 分解せらるるを以て純度は低下す。更に Na_2CO_3 液稀きに過ぐる時は徒に液量を増し終點を不明瞭ならしむ。種々の濃度のものにつき實驗の結果本分析には 5% Na_2CO_3 液 7 cc を使用するを最適とするを確めたり。

③ D.D.N.P は比較的溫度に安定にして 20°C 前後に於ても殆ど分解せざるも溶液調製の際

温度高き場合は分解し易く且溶液中にアセトンを含むを以て分析は 15°C 以下に於て行ふこととせり。

温度 °C	純度
8	99.3
10	99.2
12	99.0
20	99.3
22	99.0

VIII. D.D.N.P 溶液に対する光の影響

一般にジアゾオキシドは普通のジアゾ化合物に比し難溶性にして反応性乏しく安定なり。唯光により分解す。この通性にたがはず D.D.N.P も亦光によりては速に分解せられ輝黄色より紫褐色となる。

① 全く光線を遮り貯蔵せる場合の分解速度。(D.D.N.P を魔法瓶中に貯へその分解速度を測定せり)

経過時間 時間	純度
—	99.3 %
2	99.2
4	99.0
19	99.3
27	99.0

② 褐色着色瓶中に於ける分解速度。直射日光を避け明き室内に放置す。

時間経過 時間	純度
—	100.1 %
1	99.7
2	100.0
18 (この間夜間)	99.8
21	97.2
25	93.5

③ 透明瓶中に於ける分解速度。日光のあたらざる窓際より 30 cm 離れたる處に置き測定す。

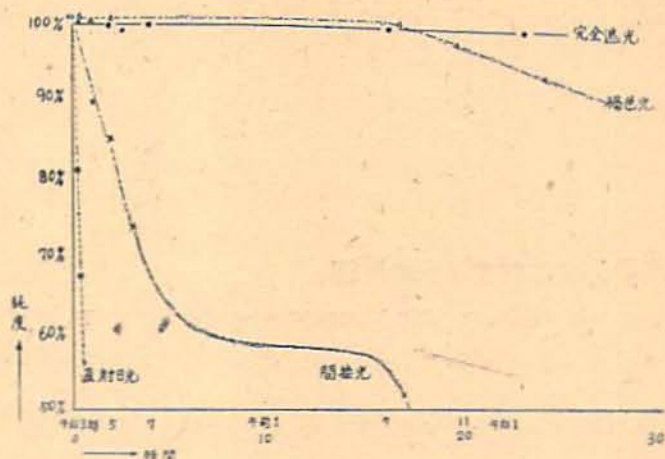
経過時間 時間	純度
—	100.0 %
1	88.5
2	84.4
3	73.2
17	52.7

④ 直射日光による分解速度。直接日光に當る時は氣泡を生じて分解し液は褐色を帯ぶ昭和 18 年 6 月 22 日午後 4 時 30 分測定。

時間 時 分	純度
—	100.1 %
5	80.7
10	67.3

總 括

① 本分析法の精度。D.D.N.P は水に難溶性なる爲その定量は甚だ困難にして本法も中々無



理なる點あり。特にアセトンを併用し溶解を促せるもその濃度未だ稀薄なる爲正確を期し難くその精度は精々小數點以下一桁(%)なり。又 D.D.N.P 溶解の際分解しやすく爲に分析結果はしばしば 94% 前後の低き値を示すこともあるも數回反復せばほぼ同一の高き値を得らる。溶液調製の際最も注意を要す。

② 本分析法の特徴。本法の分析結果は嚴密なる値は得難きもその分析に使用する試薬は市販品にて容易に得られ、且分析操作简单なる故一般工場試験室にて分析容易なり。

③ D.D.N.P に就て。従來の報に依れば何れも光の影響少きが如きも溶液狀にてはその影響甚大なるを認めたり。(前曲線参照)