

セミマイクロデュマ法に依る爆薬の窒素定量法

(昭和24年3月29日受理)

野口 順 藏

(大阪大學理學部化學教室)

前報に依て爆薬のマイクロデュマ窒素定量法の操作に改良を加へて正確な分析値を得ることを明かにした。本法では微量化学天秤の使用を必要とする故これを一般の作業分析化する爲、普通の化学天秤を使用し得るセミマイクロデュマ法に付研究を進めた。20~30 mgの檢體を用ひそれと略同量のグルコースを添加して燃焼を緩徐ならしめマイクロデュマ法と同様の良好なる成績を得た。

普通の化学天秤を使用し成るべく少量の檢體を以て分析する場合に檢體最少極限量を限定する最大の因子は天秤の感度である。H. Berger は檢體 25~35 mg を以てする少量分析法を報告し使用天秤に關しては在來の化学天秤にて 0.1 mg 迄正確に、落合、津田、兩氏は其の著者に於て在來の通常化学天秤を使用して振盪法に依らず簡易法に依り 20 mg 前後を 0.1 mg 迄秤量し窒素の容積は 0.01 cc 迄正確に目測することに依り十分目的を達すると記述している。本研究に於ては同書を参照して同様の操作法にて爆薬の如き特殊なる物質に付ても十分其の目的を達し得ることを明かにした。表1に檢體 15~25 mg を使用する際に於ける 0.1 mg の秤量誤差及窒素の読み 0.01 cc の誤差の窒素量に及ぼす影響を計算して示す。窒素 0.01 cc の讀取り誤差は殆ど無視出来るが窒素量 40% 以上の檢體に對してはその値が増大となる傾向がある。

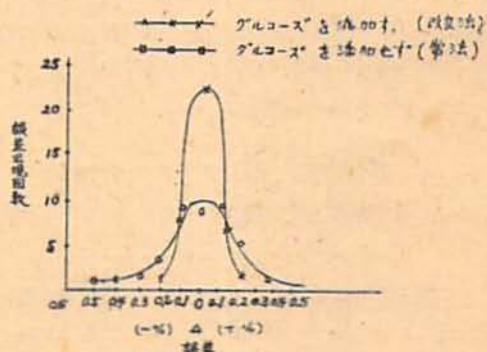
表 1

檢體 mg	N, c	N %	檢體 mg	N, c	N %
15.0	1.00	7.77	15.0	1.00	7.77
15.1	1.00	7.72	15.0	1.01	7.84
△ 0.1	-	0.05	-	0.01	0.07
15.0	2.50	19.42	15.0	2.50	19.42
15.1	2.50	19.29	15.0	2.51	19.47
△ 0.1	-	0.13	-	△ 0.01	0.05
15.0	5.00	38.83	15.0	5.50	38.83
15.1	5.00	38.58	15.0	5.51	38.91
△ 0.1	-	0.25	-	△ 0.01	0.08
20.0	2.50	14.56	20.0	2.50	14.56
20.1	2.50	14.49	20.0	2.51	14.62
△ 0.1	-	0.07	-	△ 0.01	0.06
20.0	5.00	29.13	20.0	5.00	29.13
20.1	5.00	28.98	20.0	5.01	29.18
△ 0.1	-	0.15	-	△ 0.01	0.05

25.0	2.50	11.65	25.0	2.50	11.65
25.1	2.50	11.60	25.0	2.51	11.72
△ 0.1	-	0.05	-	△ 0.01	0.07
25.0	5.00	23.30	25.0	5.00	23.30
25.1	5.00	23.21	25.1	5.01	23.35
△ 0.1	-	0.09	-	△ 0.01	0.05
10.0	5.00	58.25	10.0	5.00	58.25
10.1	5.00	57.67	10.0	5.01	58.37
△ 0.1	-	0.58	-	△ 0.01	0.12

セミマイクロデュマ法に依る爆薬の窒素定量に當り常法に依り實驗する時は其の分解急激なる爲窒素測定値は一般にバツキを生ずる。然るに緩燃劑として檢體にグルコースを添加する本改良法に依るときは燃焼緩徐に行はれる爲常に誤差少くよく一致した値を示す。各實驗に於ける分析値を總括すれば圖1の如き誤差曲線を得、圖1に於ては誤差(%)を横軸に各實驗に於ける誤差出現回数を縦軸にとつて表はした。本改良法に依る確率誤差は極めて少く ±0.05% 以下である。即ち誤差曲線に於て常法及改良法の間には明瞭なる優劣の差が認められ檢體にグルコースを添加するのみでマイクロデュマ法と同様各種爆薬の窒素量を ±0.05% 以下の誤差を以て正確に分析することが出来た。

圖 1



本法に依り各種爆薬に對して行つた實驗成績を要約すれば次の如くである。

1) ダイニトロナフタリン、ダイニトロトルオール、トリニトロアニソール、ピクリン酸、トリニトロトルオール等の窒素定量に於ては常法に依る時は平均誤差 ±0.11% であるのに對し改良法では平均誤差は ±0.05% 以下

である。

2) ヘキサニトロジフェニルアミン、ピクリン酸アンモン、テトリール、ヘキソゲン等の窒素量高き物質の定量に於ては特に兩法の優劣明瞭で常法に依る時は平均誤差 ± 0.30 を示すものあるに對し改良法に依る時は平均誤差 $\pm 0.05\%$ 以下に出て常に良好な成績を得た。

3) ペントリット、硝酸グアニジン等の硝酸エステル若しくは硝酸鹽では兩法共に良好な成績を示した。

4) ニトログアニジンはその窒素量極めて高く檢體 15 mg では約 7 c.c. の窒素を發生し常法に依る窒素定量では平均誤差大であるが改良法に依るときは平均誤差 $\pm 0.14\%$ で十分目的を達し得尙此の場合には檢體量を 10 mg 程度用ひて改良法に依り定量を行へば更に良好なる成績を得ることを認めた。

5) 強綿薬、弱綿薬、及ビロコロジオンの3種の綿薬に付ても窒素定量を行ひたるに兩法共に實驗誤差極めて少く良好なる成績を得た。

斯くの如くセミマイクロデュマ法にグルコースを用ふる時は通常の化學天秤を使用し而も少量の檢體を用ひて正確に爆薬の全窒素を測定し得尙本法は其の熟達甚だ容易なる故何等元素分析の素養なき素人でも僅々數回の練習にて満足なる實驗値を示し本改良法は爆薬類の窒素定量法として極めて有効である。

實 驗

實驗裝置、操作法は津田、落合兩氏の著者に従ひ前報のマイクロデュマ法と大差なき故殆ど省略する。

1) 炭酸ガス發生裝置

微量分析に使用したものと同一のものを用ひた。

2) 燃焼管

微量分析に使用したものと同一の石英管を用ひた銀線層 5 mm 線狀酸化銅層 12 cm、アスベスト層 2 mm 線狀酸化銅 6 cm アスベスト 2 mm、線狀酸化銅 10 cm の順に詰め最後にアスベストの押へを堅くす、中央の 6 cm の酸化銅層を水素で還元する、此の固定燃焼管の詰め方がマイクロ法と少し異なるのみである。

3) 加熱裝置

加熱裝置は固定バーナーの部分で電熱裝置とした。燃焼部分はガスバーナーで燒き加熱を任意に加減した。固定バーナー用電熱裝置は燃焼管より少し太い内徑のスキヤ圓筒の外側に 300 W 電熱管ニクロム線を伸ばして巻きつけスライダツクスで 700° 位に加減すればよい。

4) アゾトメーターは最少目盛 0.5 cc 容量 8 cc を用ひた。其の目盛は精密な補正を要する。本研究に於て用ひたアゾトメーターは目盛極めて不正確で甚だしきは眞の容積と 10% も異なる處があつた故注意を要する。

5) 檢體 15~25 mg を秤量管に採り小鹿皮で拭き簡易法に依り 0.1 mg 迄秤量して試験管に移し再び秤量して前後の重量差を以て檢體量とする。

6) 固定燃焼管を裝置した燃焼管に更に線狀酸化銅層 9 cm 粉末酸化銅 0.5 cm の層につめ試料と略同量のグルコースと酸化銅粉との3者をよく混合して後微量分析に於けると同様の操作で裝填し分析する。

7) アゾトメーターの目盛を 0.01 cc 迄正確に読み同時に温度は 0.5°C 、氣壓は 1 mm 迄記録する。窒素の容積はマイクロデュマ法の場合の如く實測 c.c 數より 2% 差引く必要なく其儘使用する。

實驗成績

各種爆薬に付グルコースを添加しない常法に依る場合とグルコースを添加した改良法に依る場合との比較實驗を行ひ次の如き實驗成績を得た。結果はすべて三回の平均値である。改良法に使用したグルコースは前報のマイクロデュマ法に於て使用したものと同一で其の官試驗の結果發生するガス容積は無視して差支ない。秤量よりアゾトメーター中の窒素容積を讀取る迄約3時間で其の燃焼時間長き爲マイクロデュマ法より約1時間長く要するも1日3回の實驗を行ふことが出来る、尙綿薬の窒素定量には其の試料をアブデアハルデンの乾燥器で 80°C に1時間加熱乾燥して秤量した。

表 2

物質名	理論 N%	グルコース添加	N(%)	Δ (%)
1.5-チニトロナフタリン	12.84	無	12.76	± 0.23
		添	12.84	± 0.08
2.4-チニトロトルオール	15.38	無	15.34	± 0.11
		添	15.45	± 0
トリニトロアニソール	17.28	無	17.52	± 0.06
		添	17.28	± 0.05
ペントリット	17.72	無	17.67	± 0.06
		添	17.73	± 0.06
ピクリン酸	18.34	無	18.71	± 0.15
		添	18.36	± 0.02
トリニトロトルオール	18.50	無	18.71	± 0.07
		添	18.53	± 0.06
ヘキサニトロジフェニルアミン	22.33	無	22.39	± 0.19
		添	22.34	± 0.02
ピクリン酸アンモン	22.77	無	22.77	± 0.30
		添	22.81	± 0.06
テトリール	24.39	無	24.60	± 0.08
		添	24.41	± 0.02
ヘキソゲン	37.84	無	37.96	± 0.17
		添	37.89	± 0.04

硝酸グアニジン	45.89	無	46.15	±0.04
		添	46.01	±0.06
ニトログアニジン	53.84	無	53.29	±0.85
		添	53.76	±0.14
強 綿 薬	13.30*	無	13.37	±0.04
		添	13.32	±0.01
弱 綿 薬	10.64*	無	10.70	±0.03
		添	10.66	±0
ピロコロチオン	12.51*	無	12.46	±0.04
		添	12.56	±0.02

* ルンゲナイトロメーターに依る N%

終りに本研究に協力せられたる中里又三氏並に終始御鞭撻を賜つた千藤三千造工學博士に厚く感謝致します。

文 献

- 1) 野口順蔵, 中里又三: 火薬協会誌, 8, 1 (1947)
- 2) H. Berger: Jour. f. Prak. Chem., (1933) 1.
- 3) 津田, 落合: 有機微量少量定量分析法, 第二版, 202 頁。

爆薬の爆發温度の計算に便なる分子熱積分式

(昭和 24 年 3 月 28 日 受理)

松 田 幹 雄

(関東電氣工業株式会社保土ヶ谷工場)

I 緒 言

物質の眞分子熱に關し從來多數の人々によつて提出せられた理論式は、このままでは工業爆薬の爆發温度の計算に不便であるので、最近 2~3 の人によつて、平均分子熱 C_p を $A - \frac{B}{T}$ なる双曲線式で表すことが試みられてゐる。而してこの式は以下に示す如く眞分子熱が或温度以上の高温に於て、一定値となるものと假定し、且つこの温度以上に於てのみ使用せんとするものである點にやゝ懸念を有するものである。理論上、眞分子熱は爆薬の爆發温度附近に於ては温度と共に尙若干増加の傾向がある。筆者は Einstein 函数を含む氣體の從來の比熱式を計算に便利なる如く變形し、

$$\int_{298}^T C_p/T = AT - B + CT^2 \quad (A, B, C \text{ は物質}$$

及び温度範囲により定まる常數)

なる比熱積分式の新しい表示法を提出し、併せて高温に於て比熱の實測値の乏しき固體に就ても、ほぼ同様なる形の式 (但し $C=0$ として) を提出するものである。

II 比熱値の積分式の導出

氣體の眞定容分子熱式を

$$C_v = \frac{n}{2} R + \sum m_i R \cdot E(\theta_i/T) \quad \dots\dots\dots (1)$$

とせば、或高温 T_1 より T_2 迄の小範囲に於ては C_v は絶對温度に關し直線式をとるものと見做し得る、即ち

$$C_v = A + 2C \cdot T \quad \dots\dots\dots (2)$$

茲に A 及 C は物質及温度 T_1 及 T_2 により定まる常數である。

尙記載の便利上、

$$\int_{T_1}^{T_2} \left\{ \frac{n}{2} R + \sum m_i R E\left(\frac{\theta_i}{T}\right) \right\} dT = q_{T_1}^{T_2} \\ \int_{T_1}^{T_2} (A + 2CT) dT = Q_{T_1}^{T_2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

なる q 及 Q なる記號を用いることとする。 T_1 と T_2 との間の或温度 T に就き、

$$\int_{298}^T C_v dT = \int_{T_1}^T C_v dT + \int_{298}^{T_1} C_v dT \\ \Rightarrow Q_{T_1}^T + q_{298}^{T_1} = Q_0^T - Q_0^{T_1} + q_{298}^{T_1}$$

$$\text{今 } Q_0^{T_1} - q_{298}^{T_1} = B \text{ とおく } \dots\dots\dots (4)$$

B は温度 T には無關係で物質の如何及温度 T_1, T_2 により定まる常數である。

而るときは

$$\int_{298}^T C_v dT = Q_0^T - B$$

所で (3) 式より

$$Q_0^T = AT + CT^2 \text{ であるから}$$

$$\frac{1}{T} \int_{298}^T C_v dT = A - \frac{B}{T} + CT \quad \dots\dots\dots (5)$$

常數 A 及 B の代りに