

終りにこの研究の御指導を賜った日野熊雄、初見豊
岡氏に感謝すると共に直接実験を援助して戴いた研究
課の方々に敬意を表す。

文 献

- 1) 北川徹三; 高圧瓦斯協会誌 13 99 (1949)
- 2) Marshall; Explosives Vol. III (1932), London,

p. 139

- 3) 阿部流本大橋; 北海道鉱山学会誌 5 109 (1949)
- 4) Gardner, E. D., Howell, S. P., and Jones, G. W.; Bur. Mines, Bull. 287 (1927)
- 5) Perrott, G. St. J., Babcock, L. W., Bittig, C. D., and Jones, G. W.; 火兵 25 328 (昭和6—7年)

The Effects of Oxygen-balance on the Detonation

Products of Dynamites

By T. Jinda & T. Otani

A series of powdery ammonia dynamites (N.G.12%, T.N.T.5% etc.) with various oxygen-balances from -2.9 to +7.1 g oxygen per 100 g explosives without wrapper, is fired in a testing gallery, weight of charge being 500 grams for each. (2 m. dia. and 4 m. length)

Carbon monoxide produced is determined by a CO-detector, and the relative concentration of NO₂ is measured by means of the testing tube, which contained o-toluidine absorbed in silica gel, and by the time of coloration of KI-starch paper.

The results show that the range of the adequate oxygen-balances from the standpoint of preventing the formation of noxious gases is from 3 to 6 g of excess oxygen per 100 g of explosives without wrapper. This shows that when compared with the results of the other researchers with gelatine dynamites or gelignites, the adequate range of the oxygen-balances of this powdery ammonia dynamite is lower than that of the gelatine dynamites and gelignites.

(Nihon Kayaku K. K.)

コルベ反応によるニトロメタンの合成

(昭和25年7月28日受理)

難波桂芳・山下忠孝

(東京大学第一工学部火薬学教室)

I 緒 言

ニトロメタンの合成法としては古くからモノクロル
酸と亜硝酸アルカリとよりの方法 (Kolbe の反応)
とハロゲン化メチルと亜硝酸銀とよりの方法 (Victor
Meyer 反応)¹⁾ とが知られ、その他ジメチル硫酸と亜
硝酸アルカリとよりの方法²⁾ も知られていた。最近米国
では Hass 氏等によるパラフィン類の気相硝化法の発
達に伴い最も反応し難いメタンも 450° 以上の高温で

は硝酸蒸気によつて硝化し得ることが見出されてい
る。

ニトロメタンは近時その溶剤としての性質が注目せ
られ特に除毒剤よりのビロトリンの抽出用やヴィニル
樹脂用として要望せられているが、現在の所高価に過
ぎる。これを多量生産するには上記4種の方法の内第

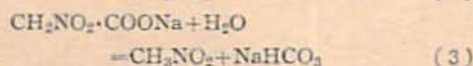
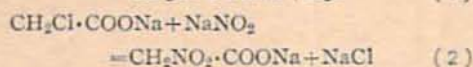
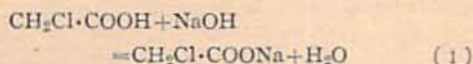
* 化研薬品工業株式会社 (京都市) 製ニトロメタン
(ジメチル硫酸より) 500 g 2,500 円 (昭和25年
6月)

4の気相硝化法を確立する必要があると考えられ、前3者によるのではその価格を引き下げることは不可能と思う。しかし筆者はポリニトロエチレンを合成するため原料の入手容易にして合成操作の簡易たる Kolbe の方法によつてニトロメタンを合成したのでその際に収量に影響する条件を検討してみた。ここにその概要を報告する。

II 収量不良の原因

Kolbe のニトロメタンの合成法については Organic Synthesis に記載された方法が標準とされているのであるがこの方法の収量は理論量の 35—38% にすぎない。かくの如く収量の低いことについては Pritzel⁶⁾ 及び Adkins⁷⁾ が詳細に検討しているが尚疑問の点があるので以下の実験を行った。

Kolbe の方法を反応式を用いて示せば次の如くである。



この方法において収量不良の原因と考えられるものには次の6つがある。

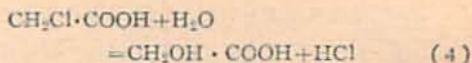
(イ) 亜硝酸メチルの副生

Kolbe の方法は Victor Meyer の反応の一種と考えられるものである。Victor Meyer の反応ではニトロアルキル $\text{R} \cdot \text{NO}_2$ の外に殆ど同量の亜硝酸アルキル $\text{R} \cdot \text{ONO}$ の生成することがその収量不良の原因となつてゐるのであるから、Kolbe の反応でもこの亜硝酸メチルの副生はその原因の一つとなるであろう。しかし亜硝酸が如何なる媒体中でニトロ基の構造をとり易いかわるはつきりしておらぬのでこれについての実験は行なかつた。ただ次項とも関係してモノクロル酢酸と亜硝酸ソーダとの比を変えてその収量に対する影響をみた。(実験第1)

(ロ) モノクロル酢酸及び亜硝酸ソーダの未反応残留反応式からはモノクロル酢酸と亜硝酸ソーダとは1モル宛からニトロメタン1モルを生ずるのであるが、この際反応しないままに残るものも可成りある様であつて Pritzel 及び Adkins によれば亜硝酸ソーダの25—26%は残留しているという。このことに関聯してモノクロル酢酸と亜硝酸ソーダとの割合を変えてその影響を調べた。(実験第1)

(ハ) モノクロル酢酸の加水分解

モノクロル酢酸は加水分解するとグリコール酸となる。



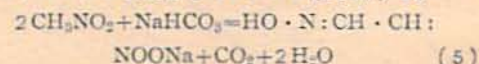
この加水分解に関聯して実際の操作の上ではモノクロル酢酸を苛性ソーダで中和するときに何変まで温度を上げてよいかわからないのでこの中和温度の影響を調べてみた。(実験第2)

(ニ) 亜硝酸ソーダの分解

亜硝酸ソーダは酸性で、又熱を加熱すると分解して NO ガスを発生する。この合成の場合にも蒸溜中に少量ではあるが NO の発生を認める。亜硝酸ソーダの分解について苛性ソーダの添加量の影響を見た。(実験第3)

(ホ) 生成ニトロメタンの分解

生成したニトロメタンは媒体の pH によつて複雑な反応をおこすので前項とも関係して苛性ソーダの添加量が重要であるが、尚 Kolbe の反応では (3) 式に従い必然的に NaHCO_3 が生成する。この NaHCO_3 はニトロメタンと反応してメタゾン酸を生ずる。



この副反応を抑制するため副産物を加えることが A. B. Wang 及び C. L. Tseng によつて提唱され Organic Synthesis にも記載されているので実験を行った。(実験第4)

(ヘ) 機械的損失

Kolbe の方法は反応の全過程を通じて蒸溜操作であるといつてもよい。それ故蒸溜条件の巧拙による所が非常に多い。ニトロメタンは沸点 101° であるが、 85° 附近から水とともに溜出てくる。水にはあまり多くは溶けないので2層にわかれるがそれでも水層の方の蒸溜を繰返してニトロメタンをとらえる必要がある。蒸溜による損失をへらすためには反応の際の水の量は出来るだけ少くする様につとめなくてはならぬ。

III 合成方法

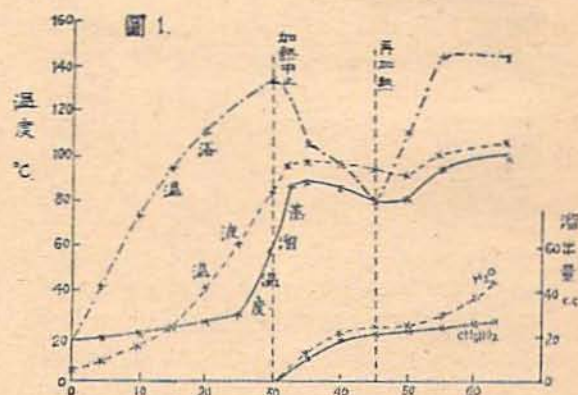
実験は Organic Synthesis⁶⁾ の方法に準じて行つたがその標準の方法(実験番号 I—4)について合成方法を記す。(図1参照)

モノクロル酢酸 100g と碎氷 100g との混合物にフェノールフタレンを指示薬として 40% 苛性ソーダ水溶液を加えて中和する。この時外部からも氷で冷して 10° 以下に保つた。この溶液に亜硝酸ソーダ 73g を水 100cc に溶した溶液を加え、500cc の3口フラスコに入れて油浴で加熱する。液温が $65-70^\circ$ になると CO_2 の泡が出はじめる。 $85-90^\circ$ で反応が激しくなるから火を遠ざけると間もなくニトロメタンが $90-92^\circ$ で溜出しはじめる。液温は殆ど 100° にまで上り溜出が盛んになる。 95° 以下にまで下つた時再び加熱す

る。この時までにはニトロメタンの約75%は溜出する。

105°まではニトロメタンが溜出するが、それ以後は水ばかりになるから110°に近くなると反応をやめる。溜出物はコンデンサーの先につけた分液漏斗に集めるが水とニトロメタンとは2層に分れるから下層のニトロメタンをとり塩化カルシウム上で乾燥する。水層の方にも可成り溶け込んでいるのでこれは再蒸留を数回くりかえしてニトロメタンをとる。この場合一例をあげるとはじめにとれたのが28.6g、水層の第1回の蒸溜で3.7g、第2回で0.5g、計33.2g、乾燥して30.7gであつた。これに酸化第2水銀(ニトロメタン25gに対して1gの割合、加えないとニトロメタンに色が残る。)を加え再蒸留を2-3回繰返して沸点101.0-101.5°の純品29.4gを得た。この方法は油浴で加熱すること以外は Organic Synthesis の方法

と殆ど同様であるが収量は45.6%で可成り良かった。



IV 実験結果

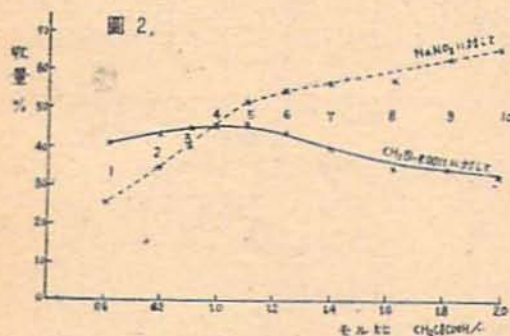
第1 モノクロル酢酸と亜硝酸ソーダとの比

実験番号	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$ (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
NaNO_2 (g)	120	91	80	73	66	58.5	52	45	40	36.5
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}/\text{NaNO}_2$ (モル比)	0.61	0.80	0.92	1.00	1.11	1.25	1.40	1.62	1.83	2.00
CH_2NO_2 (g)	26.6	27.8	28.7	29.4	29.3	28.3	25.9	22.7	22.5	21.2
収量(%)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH} \text{ に対して} \\ \text{NaNO}_2 \text{ に対して} \end{array} \right.$									
	41.2	43.2	44.6	45.6	45.4	43.9	40.1	35.2	34.9	32.9
	25.1	34.6	40.1	45.6	50.3	54.9	56.3	57.2	63.7	65.7

NaOH による中和最高温度は 10°

NaOH の量は中和量

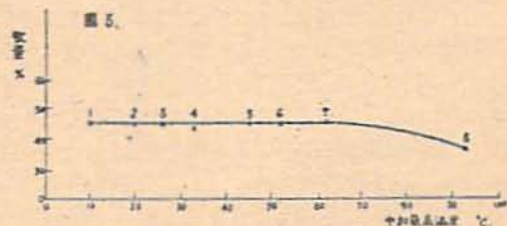
これを図示したのが図2であつてモノクロル酢酸に対する収量はこの比が 1.0-1.1 の附近で最大であるが、亜硝酸ソーダに対する収量はモノクロル酢酸を過剰にしてこの比を大にするほど段々と上り、2.0 になると 65% 以上に達する。実際上は後者よりも前者に注目すべきであるのでこの比は 1.0-1.1 にすべきで



あると思われる。以下の実験ではすべてこの比を 1.0 とした。

Ⅱ-6 及び Ⅱ-7 は外部より冷却することなく NaOH で中和した場合で、Ⅱ-8 では中和後更に加熱した。

この結果は図3の如くで50°までは殆ど影響なく、それ以上になつて影響があらわれる程度である。それ故 Organic Synthesis の如く特に 20° 以下にする必要はなく、モノクロル酢酸と水との混合物に NaOH をゆつくり加える程度でよいと思われる。



第2 モノクロル酢酸の中和温度

実験番号	Ⅱ-1	Ⅱ-2	Ⅱ-3	Ⅱ-4	Ⅱ-5	Ⅱ-6	Ⅱ-7	Ⅱ-8
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$ (g)	100	100	200	100	250	100	100	100
NaNO_2 (g)	73	73	146	73	184	73	73	73
中和最高温度 ($^{\circ}\text{C}$)	10	20	26	33	45	52	62	93
CH_3NO_2 (g)	29.4	29.3	58.8	28.2	72.5	29.6	28.6	23.9
収 量 (%)	45.6	45.5	45.6	43.8	45.5	45.9	44.4	37.1

$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}/\text{NaNO}_2$ の比はすべて 1.0 にとつたから収量は $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$ に対しても NaNO_2 に対しても同じである。

第3 苛性ソーダの添加量

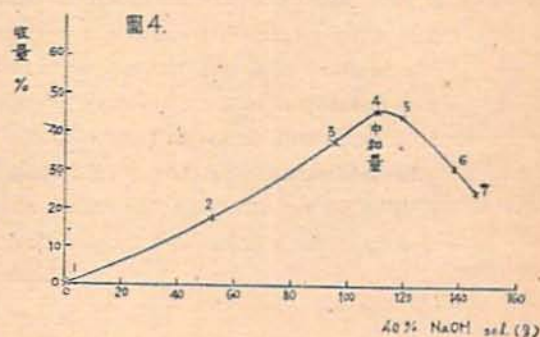
実験番号	Ⅲ-1	Ⅲ-2	Ⅲ-3	Ⅲ-4	Ⅲ-5	Ⅲ-6	Ⅲ-7
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$ (g)	100	100	100	100	100	100	100
40% NaOH 溶液 (g)	0	52	96.5	1095	120	138	145.5
中和最高温度 ($^{\circ}\text{C}$)	10	10	10	20	20	20	11
NaNO_2 (g)	73	73	73	73	73	73	73
CH_3NO_2 (g)	0	11.5	24.1	29.3	28.3	20.0	15.7
収 量 (%)	0	17.5	37.4	45.5	44.0	31.0	24.6

NaOH 溶液の量はすべて 40% に換算した値。

中和量。

この結果図4の如く NaOH の添加は中和量又はこれより稍過剰にするのが良い様である。Ⅲ-1 の如く NaOH を全然加えずに反応させると直ちに NaNO_2 が分解して NO ガスを発生し液は緑色になる。加熱するも NO ガスを発生するのみでニトロメタンの溜出は全然認められなかつた。Pritzl 及び Adkins はアルカリ度を減ずれば量が増加するとしてモノクロル酢酸の中和を半分で止めるのが良いと云っているがⅢ-2 もⅢ-3 も NO ガスの発生が著しく結果は非常に悪かつた。逆にⅢ-6 やⅢ-7 の如くアルカリを過剰に加えた場合には NO ガスの発生はなくニトロメタン溜出開始温度が可成り高くなる他には操作の点では異状を認めなかつたが収量は悪かつた。結局

Ⅲ-4 の如く丁度中和したとき及びこれにわづか NaOH が過剰に加わつたときが最も成績良く、Ⅲ-4 での反応前における pH は 8.8—9.0 であつた。



第4 硼酸の添加

実験番号	Ⅳ-1	Ⅳ-2	Ⅳ-3	Ⅳ-4	Ⅳ-5	Ⅳ-6
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$ (g)	100	100	100	100	150	100
NaNO_2 (g)	73	73	73	73	110	73
硼 酸 (g)	0	10	25	50	100	75
CH_3NO_2 (g)	29.4	24.9	24.0	23.6	43.0	24.1
収 量 (%)	45.6	38.7	37.2	36.6	44.5	37.4

亜硝酸ソーダ溶液注加後加熱に先立つて結晶硼酸を添加したがこの硼酸の添加による効果は殆ど認められずかえつて収量の減少すること多い。実験操作上では温度調節が難しく、温度が上昇して硼酸が溶解し酸性になると NO ガスが著しく発生する。わざわざ添加するだけの効果はないものと思われる。

V 結 論

以上の実験の結果を要約すると

- モノクロル酢酸と亜硝酸ソーダとのモル比は 1.0—1.1 がよい。
- モノクロル酢酸の NaOH による中和は強いて 10° とか 20° とかにする必要なく 50° 位までは

差支えない。

3. モノクロル酢酸に対する NaOH の添加量はフェノールフタレンを指示薬として丁度中和した附近がよい。

4. 硝酸を添加しても収量の増加は認められない。

従つて結局温度調節と蒸溜操作とが重要だということになる。上記の條件に従つて行つた実験の結果は 45.5, 45.6, 45.9, 45.6, 45.9, 45.7% 等で、平均 45.7% であつた。尙原料として純度のよいものを使用した場合には 48.2, 48.7% の如き良好な成績が得られた。

本実験の成績の一部は森川幸昭氏が卒業実験の一部として施行したものであり又実験の経費はポリメトロ化合物の合成の一部として文部省科学研究費に仰いだものである。記して感謝の意を表す。

文 献

- 1) H. Kolbe: J. prakt. Chem., [2] 5, 427 (1872)

- 2) Victor Meyer and O. Stüber: Ber., 5, 203 (1872)
 3) Walden: Ber., 40, 3216, 4301 (1907)
 4) H. B. Hass, E. B. Hodge and B. M. Vanderbilt: Ind. Eng. Chem., 28, 339 (1936) その他
 総説; H. B. Hass and E. F. Riley: Chem. Rev., 32, 373 (1943)
 5) T. Boyd and H. B. Hass: Ind. Eng. Chem., 34, 300 (1942); H. B. Hass and L. G. Alexander: Ind. Eng. Chem., 41, 2266 (1949)
 6) F. C. Whitmore and M. G. Whitmore: Organic Synthesis, 3, 83 (1923); 邦訳, p. 437.
 7) P. P. Pritzl and H. Adkins: J. Am. Chem. Soc., 53, 234 (1931).
 8) A. B. Wang and C. L. Tseng: Chem. Abst., 25, 681 (1931)

Preparation of Nitromethane by Kolbe's Reaction

By K. Namba and T. Yamashita

The optimum condition for the yield of this preparation was studied.

The molar ratio of monochloroacetic acid to sodium nitrite is desired to be 1.0—1.1. The temperature of neutralization of monochloroacetic acid by sodium hydroxide may rise to about 50°C and it is not required to keep the temperature below 10° or 20°C. The quantity of sodium hydroxide is desired to determine by using phenolphthalein as an indicator. It seems the addition of boric acid does not increase the yield.

In this preparation, the proper temperature control and adequate operation of distillation are the most important, and under the condition above mentioned the average yield is 45.7% of the theoretical.

(Lab. of Explosives, University of Tokyo)

工業用電気雷管の発火理論

(昭和 25 年 9 月 10 日 受理)

日 野 熊 雄

(日本化薬株式会社厚狭作業所)

摘 要

白金線及び発火剤に於ける温度上昇を直流の場合に熱伝導係数 k_1 及び k_2 を考慮して表す式を求めた。発火剤の或温度に於ける発火遅れの時間 $t = A e^{\frac{E}{RT}}$ を定量的に考慮して発火に要する全時間を検討した。Drekopf の点火力積の簡略式が定性的にも実験と一致しない事を明にし、発火に要する