

## ニトロセルロースの燃焼ガスに就て

(昭和25年1月20日受理)

野口順蔵・中里又三・内田勝実

(大阪大学理学部化学教室)

## I 緒 論

ニトロセルロースは火薬、セルロイド等の主成分として工業的に主要な化合物であるが、その製品は極めて引火し易く時々火災事故を起し発生する煙の中毒事故を起すことも少くない。ニトロセルロースの燃焼生成物に関する化学的研究は比較的少い<sup>1)</sup>。本研究は常圧及びより高圧に於けるニトロセルロース燃焼生成物の組成を明かにしたものである。

## II 常圧燃焼生成物について

ニトロセルロースは空中で点火すると煙を発生して爆発的に燃焼するため多量の燃焼生成物を捕集することが實際上困難なばかりでなく危険を伴う、然るに綿菓を適当な膠化剤で膠化させたものを紐状に成型し、空気を絶つて常圧下に一端から徐々に燃焼させると多量の白煙を発生しつつ緩やかに分解する。この状態のニトロセルロース燃焼煙は安全に多量捕集が容易である。実験に使用した試料は強綿菓及び安定劑としてチヨークを入れた強綿菓を夫々アセトンで膠化し紐状にしたものである。常圧燃焼生成物として次の各種物質を随認又は検証して其の存在を明かにした。(表1)

表 1

成分名称	膠化強綿菓	同チヨーク	左入
水素*	(気) 中	中	中
窒素*	少	中	中
酸化窒素*	少	多	多
一酸化炭素*	少	多	多
炭酸ガス*	少	中	中
メタン*	少	少	少
アセチレン	少	微、確	微
デシヤン*	少	中、確	中、確
青酸*	(液) 多、確	多、確	多、確
蟻酸	少	少、確	少、確
酢酸	少	少、確	少、確
塩硝酸	少	微	微
硝酸	少	少	少
アクリル酸	少	一	少
フォルムアルデヒド	(気) 多、確	中、確	中、確

アクロレイン	(液)	中、確	中、確
アセトアルデヒド	少	少、確	一
アセトン**	多	多、確	少確
フルフラール	微	微	微
アリルアルコール	微	微	微
水*	多	多、確	多、確
ベンゾアルデヒド*	一	一	一
ピリヂン	微	微、確	微、確
カルバミン酸カルシウム	(固)	ナシ	中
蓆酸カルシウム	少	ナシ	少、確
炭酸カルシウム	少	ナシ	少、確
炭素	中	中、確	中、確

(註) (1) 多: 多量, 中: 中量, 少: 少量, 微: 微量の略。(2) 上記物質は検証又は確認したもので特に確認物質には確の略を附した。(3) 今迄に綿菓の熱分解の際に存在の認められている物質は\*印を附した。\*\*印はニトロセルロースの分解生成物でないと思われる。

此等各種物質夫々の含有量の定量的測定は困難であり、又燃焼煙の捕集液体の酸度は指示薬を用ひて滴定することは不可能であつたが、何れも弱酸性である。綿菓中のチヨークの有無によるニトロセルロース分解生成物の成分差異は殆ど認められない。唯チヨーク入りの場合にはカルバミン酸、蓆酸、炭酸等のカルシウム塩が存在するがチヨークレスの場合には此等の物質が存在しない。

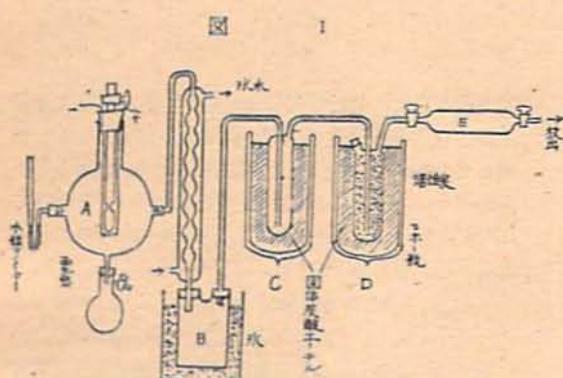
ニトロセルロースの常圧燃焼に際して空気の存在しない場合には約20%に近いNOが発生しNO<sub>2</sub>の発生を全く認めない。NO<sub>2</sub>は空気中の酸素と結合して二次的に出来るものと考えられる。その煙の主成分は約80~90%のCO, NO, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>及び有毒な約0.2%の青酸と極めて少量の刺激性のアルデヒド、有機酸等の有機物を含んだ約10%の水蒸気から出来ているガス成分である。従つてセルロイドの燃焼ガス中毒の場合にはNO又はNO<sub>2</sub>, COのほか青酸も相当大きな影響をもつているものと思われる。

## 実 験

## (1) 燃焼煙の発生及び捕集装置

実験装置はA. E. J. Pettet等が木材煙の成分研

究をした装置を参考として次の如きものを工夫した。  
(図1)



容量約 3 l のガス製 4 つ口フラスコ (A) の上部に石英試験管製の燃焼装置をつける。石英管の底部を電熱線で加熱し加熱温度はスライダックスで調節する。石英試験管の下部に 4 箇の孔をあけて橋がフラスコ内に出るようにする。綿は上部のコックを開けて石英試験管内に投入し試験管内の底部の加熱部分に接触させて一端から燃焼させる。他の口に水銀マンオメーターをつけて燃焼圧力を 1 気圧に保ち底部の細管口には小型フラスコを取付けて A 内の燃焼液体を捕集する。第三の口には氷水を循環させた冷却器を連結し B に捕集し更に固体炭酸冷却トラップ C 及び固体炭酸冷却

活性炭トラップ D を通しガス捕集器 E を通じて炭酸ガスを放出する。

### (2) 試料

試験火薬の性状：本実験に用いた火薬は強綿薬をアセトンで膠化紐状に成形した。

径 (mm)	長さ (mm)	成分 (%) 強綿薬	揮発分 (%)	耐熱 (分)
6.0	300	100	4.78	60以上

強綿薬の性質は次の如くである。

窒素量 (%)	溶解度 (%)	酸度 (%)	アルカリ度 (%)	灰分 (%)	不溶有機物 (%)	耐熱 (分)
13.09	11.63	0.002	0.36	0.28	0.12	17.7

(註) 溶解度はアルコール 4 cc, エーテル 80 cc の溶剤に対する綿薬 2g の溶解度で酸度は  $H_2SO_4$  としての % である。アルカリ度は乾燥試料に対し  $CaCO_3$  としての %

### (3) 燃焼生成物の分離

図1の捕集器に集められた燃焼分解生成物は夫々秤量すると共に液体物質は分溜によつて各成分に分け HCN は  $AgCH$  として、アルデヒド類はデヒドロフェニルヒドラゾンとして、有機物は鉛塩、キネネ塩として、ピリヂンはピクレートとして確認し、 $NO, NO_2$  はデフェニルアミンで検出した。其等の結果をまとめると表2の如くである。

表 2 燃焼分解生成物

	膠化強綿薬 燃焼量 1 kg			同左 ナョーク入 燃焼量 3 kg		
	生成量 g (cc)	燃焼量に対する (%)	主成分	生成量 g (cc)	燃焼量に対する (%)	主成分
燃焼残渣	27.1	2.71	炭素, フォルムアルデヒド, 亜硝酸, 硝酸	59.5	1.98	炭素(大部分), Ca 塩
水冷却凝縮液	128.5	12.85	水, 青酸, フォルムアルデヒド, 蟻酸, 醋酸, 亜硝酸, 硝酸, ピリヂン, アクリル酸, アリルアルコール	483.5 (460)	16.1	水, 青酸, フォルムアルデヒド, 蟻酸, 醋酸, 亜硝酸, 硝酸, ピリヂン, アリルアルコール, アクソル酸, カルバミン酸, カルシウム, 蓆酸カルシウム
固体炭酸冷却液	15	1.5	青酸(大部分), 水(微量), アセトン, 亜硝酸, 硝酸, アクロレイン, フォルムアルデヒド, フルフラール	125 (149)	4.17	青酸(大部分), アセトン, アクロレイン, フルフラール, フォルムアルデヒド, 亜硝酸, 硝酸
活性炭吸着物	65	6.5	酸化窒素, 二酸化窒素, 青酸(微量), 淡黄色液	128	4.27	酸化窒素, 二酸化窒素, 青酸(少量), 淡黄色液
放出ガス	296 (1)	76.44	水素, 窒素, 一酸化炭素, 炭酸ガス, 酸化窒素, メタン, アセチレン, チシヤン, 青酸	1000 (1)	73.49	水素, 窒素, 一酸化炭素, 炭酸ガス, 酸化窒素, メタン, アセチレン, チシヤン, 青酸

放出ガスはヘンベルの装置でガス分析を行った。表3の如くで此の他に少量ではあるが HCN,  $(CN)_2$  の

存在を認めた。

表 3 放出ガス分析値 (容量%)

成分	CO	NO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CnHm	CH <sub>4</sub>
膠化強綿薬	40.66	27.44	8.94	9.78	8.64	1.14	3.44
同上 (チョーク入)	37.8	23.7	13.5	8.94	9.11	3.17	3.78

## (4) 白煙の性質

図1のAとFを直結させて綿薬を常圧下に空気を絶つて燃焼させ発生する白煙の一定量を採取した。Eの容量2,460ccである。採取白煙を一晝夜放置すると白煙は完全に沈降しEの底部に液体が溜る。空気を通じてE内のガスを完全に空気に置換して秤量し、白煙残溜液の重量を求める。酸度はN/10 NaOHで測定した。トルオールを加へて蒸溜し溜出水分を測定して水分とした。図1のBの部分の成分分離の際には煙中の水分は殆どB中に完全に捕集されC以下の

捕集装置中には殆ど存在しない。B中の水分は全煙成分中の水分と見做され此の値は上の実験値とよく一致している。又捕集した白煙に水104ccを加えその一部5ccを用ひて稀硝酸酸性でAgNO<sub>3</sub>を用ひてHCNを定量した。白煙中には約1.5~2%の青酸を含有する。即ち綿薬に対し0.2~0.3%に相当する。

白煙 { 有機物 約30% (火薬に対し約4%)  
水 約70% (火薬に対し約10%)

表4に白煙と氷冷却凝縮液及び固体炭酸冷却凝縮液との関係を示す。

表 4

	綿薬に対する (%)	酸度(N)	試料に対する HCN (%)	綿薬に対する HCN (%)	試料に対する H <sub>2</sub> O (%)	火薬に対する H <sub>2</sub> O (%)
白煙	14.3	3.49	1.49	0.213	72.71	10.39
氷冷却凝縮液	12.8	1.18	0.5	0.064	70.91	8.98
固体炭酸冷却液	1.5	-	10.2	0.153	0	0
				0.217		約9

## III 高压燃焼生成物について

高压下の燃焼に於て燃焼ガスの組成が如何に変るかを究明した。従来の実験結果からすればニトロセルローズの高压燃焼生成物はCO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>等のみ挙げられており装填比重に依る生成ガスの組成の变化に付てはA. Noble, F. Abel, Sarraan及Vielle等の実験がある。ここではクルップ密閉爆発器に依りて高压下の火薬燃焼生成物に付検討した。使用した試料はアセトンのみで膠化成形した強綿薬である。クルップ密閉爆発器は火管で点火する故燃焼生成物中に黒色火薬生成物が混入することは避けられない。従つて其の濃縮液及びガス中にK及Sの化合物を見出した。燃焼生成物は燃焼冷却後に取出したもので勿論燃焼時の生成物とは化学平衡の関係上幾分其の組成も異なることは山家氏等に依りて示されている。然し本研究に依り次のことは明らかとなつた。圧力300~2000 kg/cm<sup>2</sup>の範囲の分解ではニトロセルローズは殆ど完全に分解し常圧下の燃焼に見られる如き有機物質の存在は殆どなく僅かに見られるNOも痕跡程度である。量的には0.1%程度であるが常圧分解では見られなかつたNH<sub>3</sub>の発生を確認した。此の程度の量のNH<sub>3</sub>の存在は相当強く鼻を刺戟するもので現在までの文献には見出し得ない事実である。尙装填比重に依る燃焼生成ガスの組成変化は大略Nobleの実験に一致している。本研究で得られたことはニトロセルロー

ズの常圧分解生成物は酸性であるのに対し高压分解生成物はアルカリ性であることが著しい差である。表5に此の分析成分を示す。ニトロセルローズ分解生成物は「ゴチ」で示してあり、他は黒色火薬火管の爆発生成物である。

表 5

生成物	成分
密閉爆発器内に残存する固形物	C, S Fe <sup>+++</sup> , Cu <sup>+++</sup> , Zn <sup>+++</sup> , Ca <sup>++</sup> CO <sub>3</sub> <sup>''</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>''</sup>
密閉爆発器内に発生する濃縮液	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Fe <sup>+++</sup> CO <sub>3</sub> <sup>''</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>''</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>''</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>''</sup> CN <sup>''</sup> , S <sup>''</sup> , CNS <sup>''</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>''</sup>
ガス	CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CnHm (NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, (CN) <sub>2</sub> , NO)

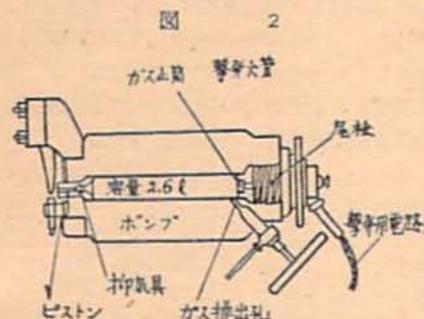
## 実 験

試料は前と同じ、クルップ型密閉爆発器は図2の如きもので装填比重は0.2とした。管は眞鍮製で黒色火薬15gよりなる。

燃焼直後に附属のロックを用いてガスを放出する。放出ガスは無色透明でH<sub>2</sub>S及び焦臭がありガス放出後栓を開くと白煙あり焦臭、NH<sub>3</sub>及びH<sub>2</sub>S臭がし又目を刺戟する。爆発管内の濃縮液は脱脂綿で吸取り捕集した。

固形物の分析：爆発器内の濃縮液を濾別し沈澱を乾燥すれば黒褐色の無定形粉末を得る。此の中には爆発

器に使用したパラフィン燭も一部含まれている。灼熱すれば一部燃焼して白煙を生ずる。熱湯で洗滌すると



黄色母液が得られ中性で酸に依り発泡する。尚黒色粉末は酸に依り多量の気体を発生して大部分溶解する。稀塩酸溶液にして陽イオン  $Fe^{+++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Ca^{++}$  を検出し陰イオンとして  $CO_3^{--}$ ,  $SO_4^{--}$  を見出した。尚チフェニルアミン硫酸液で検出したが  $NO_3^-$  は存在しなかつた。試料を石英管中で加熱して油臭のなくなった後稀塩酸で分解水洗し酸化銅と共に石英管中で灼熱して炭酸ガスとして C の存在を明かにした。尚試料を灼熱するも  $SO_2$  は得られなかつた。Na と溶解後水にとおしてニトロプルシッド Na 及び醋酸鉛で僅少の  $S^{--}$  を検出した。

濃縮液の分析：濃縮液の比重は略々 1.05~1.1 程度で常圧蒸溜に際しては初溜 56°C 附近であるが直ちに上昇して 98~100°C で溜出する。水と主として無機物からなり有機性の液体は存在しても極めて僅少である。NH<sub>3</sub> は特臭とネスラー試薬で検出した。蒸溜物はアンモニアアルカリ性で陰イオンとしては  $CO_3^{--}$  のみである。蒸溜残渣は白色で黄色液が少量含まれてい

る。之れをアルコールで抽出しアルコール抽出液中より  $K_2CO_3$ ,  $CNS'$ ,  $S'$ ,  $CN'$  及び有機物質を検出した。有機物としてはアルコール抽出液中に微量含有するか明瞭に單離することは出来なかつた。

爆発作業に用いたパラフィン燭の分解物の如きものも存在するようである。銀鏡反応が一日後に生じ其の銀塩は摩擦により爆発して馬々試験管を破損した。又デニトロフェニルヒドラジンに依る沈澱、燃焼後尾管を開くと目を刺戟する物質の存在より有機アルデヒド類が燃焼生成物中に微量乍ら存在することは推察出来る。アルコール抽出残渣から  $K'$ ,  $CN'$ ,  $NO_3'$ ,  $NO_2'$ ,  $CO_3'$ ,  $SO_4'$ ,  $S_2O_3'$  を検出した。一回の爆発燃焼に依り得られる濃縮液は約 20 cc で数回分を合して分析した。淡黄色のアンモニア臭の強いアルカリ性の液である。酸に依り気体生じ弱銀鏡反応を呈す。液を水で放置すると無定形の  $K_2CO_3$  と無色針状結晶の  $K_2SO_4$  を析出した。NH<sub>3</sub> の生成は試験火薬より生じたものと認められるので燃焼物の成分を装填比重に依る変化(即ち分解圧力の変化)と共に次の如くして定量した。クルップ密閉爆発器は通常装填比重 = 0.2 で試験し之れ以上の重量では危険であるので = 0.2 以下で燃焼を行つた。薬量 50 g で爆発燃焼させると濃縮液は殆どなく捕集出来ない。本実験では薬量 100~500 g (= 0.04~0.2), 即ち燃焼最高圧力として 300~2000 kg/cm<sup>2</sup> の範囲で行つた。濃縮液は相当黄色で指示薬としてプロムチモールブリュー (pH=6.0~7.6) を用い試料 1 cc を 1 N HCl で滴定して決めた。アルカリ性はアンモニアのみならず炭酸カリにも因るもの故別に試料 2 cc に KOH を加えケルダール法でアンモニアを定量した。

薬量 (g)	装填比重 (Δ)	最高圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	濃縮液量 (cc)
100	0.0385	308	5
200	0.077	600	12
300	0.115	944	19
400	0.154	1,347	27
500	0.193	1,826	32

濃縮液のアルカリ度 (N)	濃縮液中の NH <sub>3</sub> 濃度 (N)	CO <sub>2</sub> と結合してゐるアルカリ度 (N)
2.56	1.40	1.16
2.41	1.53	0.88
1.84	1.26	0.58
1.47	1.16	0.31
0.95	0.82	0.13

CO<sub>2</sub> と結合しているアルカリ度より計算した濃縮液中の  $K_2CO_3$  及び  $SO_4$  を硫酸バリウムとして定量し  $K_2SO_4$  として計算した値は次の如くである。

薬量 (g)	燃焼最高圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	濃縮液中の $K_2CO_3$ 量 (mg)	濃縮液中の $K_2SO_4$ 量 (mg)
200	600	742	219.6
300	944	1,351	224.2
400	1,347	1,410	237.6
500	1,826	1,072	224.0

上の値より明らかな如く  $K_2CO_3$  は薬量に関係なく一定の値を示しこれは 15 g の黒色火薬より出たものである。

ガスの分析：放出ガスの成分として CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, 不飽和炭化水素 NH<sub>3</sub>, NO, H<sub>2</sub>S, (CN)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O の存在を認めた。ガスの主成分はヘンベルのガス分析装置に依り直接定量的に求めた。尚微量成分は次の如くして検出した。燃焼ガス全部を約 60 分を要して固体炭酸冷却トラップ中に通じて捕捉したか濃縮

液は極少量であつた。この中には  $\text{NH}_3$  を含む、 $\text{NO}$  はチフェニルアミン硫酸溶液、 $\alpha$ -ナフチルアミン液等で検出したが殆ど痕跡に止つた。更に放出ガスを稀アルカリ液に吸収させて酸性ガスを捕捉し  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CN}'$  を確認した。 $\text{NO}_2'$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{SO}_2'$ ,  $\text{SO}_3'$  の存在は認められない。アルカリ吸収液中に  $\text{CN}'$  を検出したので  $\text{HCN}$  か  $(\text{CN})_2$  であるかを区別するため Wallis, Rhodes の方法で検出し  $(\text{CN})_2$  が存在することを明らかにした。 $\text{HCN}$  は認められなかつた。尚此の外アセチレンは Ilasvay の法で検出したが存在を認めず、 $\text{SO}_2$  は  $\text{Br}$  水に通じて水酸化バリウムで検出したが認められなかつた。其他ガスを冷却メタノール中に吸収させて捕捉したがこれから  $\text{CN}'$  を検出すると共に 2.4 チニトロフェニルヒドラゾンとして微量の  $\text{CH}_2\text{O}$  を確認した。次に生成ガスは其の一部をガス捕集器に採り  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , 不飽和炭化水素は通常の方法に依り定量し  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{CN})_2$  は別々に定量した。アンモニア量は酸に一定量のガスを吸収させて逆滴定で決定した。薬量 200 g (分解最高圧力 600  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) の時のガス中のアンモニア含量は 0.013 であつた。 $\text{H}_2\text{S}$  は沃度液中に吸収させて  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  で逆滴定して決めた。薬量 200 g (分解最高圧 600  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) で 0.21%, 500 g (分解最高圧 1,826  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) で 0.13% である。 $(\text{CN})_2$  は Feld 法に依り  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{KOH}$  液に吸収させ  $\text{Mg Cl}_2$  で中和後  $\text{HgCl}_2$  で  $\text{HCN}$  として  $\text{KOH}$  に捕集し  $\text{AgNO}_3$  で  $\text{KI}$  を指示薬として定量した。薬量 200 g (分解最高圧力 600  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) の時 0.012%, 薬量 500 g (分解最高圧 1,826  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) の時 0.010% であつた。即ち燃焼ガス中には約 0.01% 内外のアンモニア, 0.1~0.2% の  $\text{H}_2\text{S}$  及び 0.01% 程度の  $(\text{CN})_2$  ガスを含有する。尚主成分のガス組成は次の如くである。苛性アルカリに吸収される  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{CN})_2$  等は僅少なる故全て  $\text{CO}_2$  として表わした。

燃焼分解 最高圧 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	容 量 比 (%)						
	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CnHm	NO
1,826	36.3	19.4	29.5	7.6	6.1	0.9	-
1,347	39.6	16.0	29.9	8.6	5.0	1.1	-
944	39.4	15.4	30.3	10.5	3.3	1.1	-
600	39.6	14.2	32.3	10.8	2.8	1.2	-
308	39.9	14.3	29.9	11.3	3.0	1.0	-
(常圧)	34.3	11.9	12.2	6.5	3.7	1.6	27.5

本分析に於ては密閉爆発器内の空気は其儘にして燃焼させたもの故装填比重の小さい時と大きい時とで幾分組成に差異があると思われるが、燃焼生成ガスの組成変化は Noble の曲線に比し多少含有量の差はあるが、成分の減少増加の傾向は一致している。

#### IV 中圧燃焼生成物について

次に高圧と低圧の間 5~100  $\text{kg}/\text{cm}^2$  に於ける燃焼成分に付特に  $\text{NO}$  と  $\text{NH}_3$  との生成関係を検討した。成型綿薬をエロージョンポンプ内で燃焼させると同一圧力の燃焼でも噴出ガスの組成とポンプ内に残存するガスの組成との間に著しい差異を認めた。

放出生成物のガス組成

圧 力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	組 成 (容 量 比 %)						
	CO	NO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CnHm	CH <sub>4</sub>
5	22.30	12.26	7.13	-	-	1.28	-
50	27.69	3.3	15.84	13.09	18.58	16.12	5.37
100	42.30	3.2	12.03	20.72	6.22	6.72	7.57

上記の定性試験成績

圧 力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	NH <sub>3</sub>	NO	(CN) <sub>2</sub>	HCN	CH≡CH	銀鏡 反応
5	⊖	⊕	⊕	⊕	⊖	⊕
50	痕跡	⊕	⊖	⊖	⊖	⊕
100	⊕	⊕	⊖	⊖	⊖	痕跡

(註): ⊕ は存在を示し, ⊖ は存在しないことを示す。

燃焼後の燃焼装置内のガス組成

圧 力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	組 成 (容 量 比 %)						
	CO	NO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CnHm	CH <sub>4</sub>
50	31.74	1.69	15.87	27.1	4.07	15.48	3.37

上記ガス内の成分定性試験

圧 力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	NH <sub>3</sub>	NO	(CN) <sub>2</sub>	HCN	CH≡CH	銀鏡 反応
50	⊕	⊕	⊖	⊖	⊖	痕跡
100	⊕	⊕	⊖	⊖	⊖	痕跡

即ち  $\text{NO}$  は圧力の増加と共に減少し  $\text{NH}_3$  は微量ではあるが、圧力の増加と共に増大する傾向がある。有機物は微量若くは痕跡で殆ど分解している。同一圧力で燃焼しても放出ガスの組成中の  $\text{NO}$  はポンプに残存するガスに比べて遙かに大であり、逆に  $\text{NH}_3$  量はポンプ残存ガスの方が多い。

煙捕集装置: 内容積 150 cc のエロージョンポンプを用いて火薬を燃焼させガラス製の 2.5 l 容量のガス捕集器を用いて内部を真空にして適時燃焼中の一部及び燃焼後のポンプ内のガス採取して分析した。5~10  $\text{kg}/\text{cm}^2$  附近の燃焼煙は淡紫色を呈し特臭を有するが刺戟臭はあまり強くない。燃焼後の装置内のガスは  $\text{NH}_3$  臭強く此の臭気は装置の冷却と共に強くなる傾向がある。又アルデヒド臭は冷却と共に消失する。5  $\text{kg}/\text{cm}^2$  の燃焼煙は初期に淡黄白色煙で次第に紫色の白色煙となり白色濃度を増加する。而して上方の空気に接する部分は淡褐色を呈する。尚強い刺戟臭があ

る。NO<sub>2</sub> は火薬の燃焼で直接出来るのではなく NO が空気に接触して出来ることは此等の圧力の分解の時でも明かである。アンモニアはネスラー試薬及びリトマ

図 3



ス試験紙で存在を確認した。NO は捕集器に空気を入れると直ちに褐色となり、又デフェニルアミン、 $\alpha$ -ナフタルアミンの呈色反応で確認した。(CN)<sub>2</sub> 及び HCN は硝酸銀溶液にガスを通じて AgCN として認め又 Rhodes 法に依り HCN, (CN)<sub>2</sub> の分別定性試験を行つて両者の存在を明かにした。CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> は Ilasvay 法で第一銅塩溶液に通じてアセチライドの生成を検したが存在しなかつた。デニトロフェニルヒドラゾンの

生成からアルデヒド、ケトン類の存在することは確かである。燃焼圧力はエロージョンポンプ内に装填する火薬量に依つて決めた。

終りに本研究に対し終始御指導を賜つた千藤三千造工学博士及び北川徹三理学博士に厚く感謝致します。

#### 文 献

- 1) Brunswig: Das Rauchlose Pulver (1926), 258; D. Riesenber: Z. S. S. 11, 235, 255 (1916); H. Rebenstorf: Z. S. S. 3, 45 (1908); M. M. Sarrau, Vielle: Mém. Poud., 2, 126, 153 (1889); O. Guttman: Schiep-u. Sprengmittel (1900), 112; 畑一夫, 久保田勉之助: 日化 56, 966 (昭和 10 年).
- 2) A.E.J. Pettet, E. G. Lane: J. Soc. Chem. Ind., 59, 144-9 (1940).
- 3) A. Nobbe, F. Abel: Proc. Roy. Soc. 56, 205 (1894); Sarrau, Vielle: Mém. Poud. Salp II, 126, 337 (1884-85); A. Noble: Phil. Trans. Roy. Soc. London, 205, 201 (1905); 206, 453 (1906).
- 4) 山家信次: 火兵学会誌 17, 1-42, 187-210; 又 黑色火薬爆発生成物としても Debus (Proc. Roy. Soc., 30, (1880), 198; Phil. Trans, 1882, 523) の如きは K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> を第一段階の生成物とするのは誤りであると云つてゐる。
- 5) Wallis: Ann., 345, 359 (1906); Rhodes: Ind. Eng. Chem., 4, 652 (1912).
- 6) L. Ilasvay: Ber., 32, 2697 (1899).
- 7) Rhodes: J. Ind. Eng. Chem., 4, 652 (1912).

## 尿 素 置 換 体 の 合 成

(昭和 25 年 10 月 25 日 受理)

宮 入 清 太 郎

(保土谷化学工業株式会社)

### I 緒 言

この研究は筆者が元海軍火薬廠に勤務していた時代昭和 7 年から 8 年にかけて行つたもので、その目的は当時海軍で制式に使用していた無煙火薬安定膠化劑セントラリット Centralit すなわち対称デニルデフェ

ルユレア  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  よりももつと優秀なものを探求するためであつた。而しその品質は実用上差支無く、又工業的製造に容易なるべきを考慮したので、成品の精製は工業的可能的程度に留めたので、必ずしも化学的純ではない。然しこの研究で得た成品は大部分当時未発表のものであつたから、何かの参