

DDNP の定量分析法

佐藤 邦典*

I. 緒 言

DDNP が雷承に代つて起爆薬として工業的に使用され始めて数年になるが、日常分析で手軽に行なえる DDNP の定量分析法を確立するために、本研究を行なつた。

DDNP の定量分析には、反応性に富み、他のニトロ基より活性で不安定と考えられるジアゾ基の定量を行なうのが適当であろう。従来ジアゾニウム塩の定量法としては、ジアゾニウム塩を過剰のカプリング剤とカプリングさせ、次に余剰のカプリング剤をジアゾニウム標準液で滴定する方法、或はジアゾニウム化合物を分解して窒素ガスを発生させ、そのガスを補集測定する方法等があるが、本報では後者つまり DDNP を塩化第 1 銅で分解させ、発生する窒素ガスを測定する方法について述べる。

この方法はカプリング剤を用いて行なう分析法に比して、試薬の調整が容易であり、実験装置も簡単である。ジアゾ化合物の窒素ガス測定による定量分析法には分析試薬として本研究では塩化第 1 銅を用いたが、この他 3 塩化チタンも使用された例がある¹⁾²⁾。

窒素測定法によるジアゾニウム塩の定量分析については S. Siggia が分析試薬として塩化第 1 銅を用いて塩化ベンゼンジアゾニウム、*p*-ジメチルアミノベンゼンジアゾニウム塩、*p*-ジフェニルアミンジアゾニウム塩、ヒドラジン等について行ない、精度 $\pm 1\%$ で定量分析が出来ることを確認している³⁾。

一方 W. E. Shafer 及び W. W. Becker は 3 塩化チタンを用いて同じく窒素ガス容量分析法で DDNP の定量分析を行なつている²⁾。分析試薬として 3 塩化チタンを用いる方法は、それが空中の酸素で酸化されるので試薬の貯蔵が不便であり、分析装置及び操作が複雑になる欠点がある。

この他 Mehner, Schmidt 等もジアゾ化合物を分解して発生する窒素ガスの測定を行なつている。

塩化第 1 銅による DDNP の定量分析法について記された文献は見当たらないが、本研究の結果より、塩化第 1 銅は 3 塩化チタンと同様に DDNP を定量的に分解し、窒素ガスを発生させることを確認した。

分解反応中の塩化第 1 銅の挙動及び分解生成物等にはまだ明らかでない点はいくらかあるが、DDNP を塩化第 1 銅により分解し、発生する窒素ガスを測定することにより DDNP の定量分析が行なえ、分析時間、分析装置的にも日常分析に応用出来ると考えられる。

II. 窒素測定法による DDNP の定量分析法

1. 試 薬

塩化第 1 銅

濃塩酸 (分析用一級試薬及び工業用塩酸)

大理石

2. 分析操作法

Fig. 1 に示す分析装置を用いて行なう。

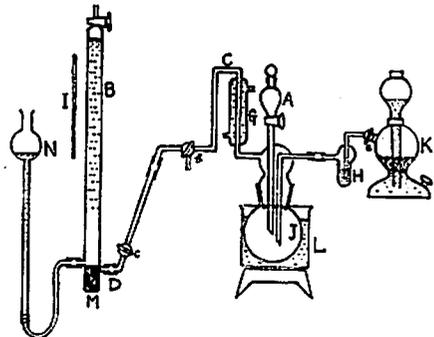


Fig. 1 Apparatus for volumetric measurement of diazo nitrogen

- | | |
|-------------------------------|---|
| A. 25ml. separating funnel | J. 150ml. flask |
| B. 100ml. nitrogen gas buret. | K. Kipp's apparatus for generating carbon dioxide |
| C. 10m/m tube | L. Water bath |
| D. 2m/m capillary tube | M. Mercury |
| G. condenser | N. leveling bulb |
| H. bubbler | a, b, c, stopcock |
| I. thermometer | |

まず DDNP 約 0.001 モルに相当する量を正確に、150ml 反応フラスコ (J) 中にはかり採り、コンデンサー (G) を取りつけ、つぎ目は全てグリースを塗布し、ガス洩れがないようにする。

容量 100ml の窒素計 (B) 中にはカセイカリ液 (水 100ml にカセイカリ 71.5g を溶解した溶液) を入れ、底に水銀層 (M) を作る。水銀層面はガス導尿管より約 1cm ほど上にする。この水銀層は 2m/m 毛

昭和38年3月15日受理

* 旭化成工業 (株) 雷管工場 尾岡市長浜町

細管 (D) が炭酸カリで詰まらない働きをする。

空気を装置内から追出すために、キップの装置(K)を使用して炭酸ガスを発生させ、分析装置内に導入する。始めコック (a) を開き次にカセイカリ液の消費を少なくするためにコック (c) は開じたままコック (b) を開き中の空気を大気中に追出す。

この状態でバブラー (H) から出る炭酸ガス気泡速度が 5~6 泡/秒 にすれば流通時間約 10 分で装置内の空気は完全に炭酸ガスと置換される。置換されたか否かはコック (b) を切りかえ、コック (c) を開き炭酸ガスを窒素計に導入し、気泡の大きさが最小になったことで知られる。

炭酸ガスは大理石と工業用塩酸との反応によつて得られるがガス中にはカセイカリ液に不溶な不純物を含んでいるので窒素計で気泡が最小となった時には気泡の上昇速度が 1.0~1.1cm/sec となる。次にコック (c) を閉じコック (a) を開放して 25ml 分液漏斗 (A) のコック以下の管中の空気を追出す。

次に濃塩酸約 15ml に塩化第 1 銅 3g を溶解して分液漏斗 (A) に入れる。窒素計にたまつた不活性ガスを除きコック (b) 及び (c) を開放してコック (a) により炭酸ガス流出量を調節する。(バブラーから出る気泡数は毎秒 2~3 泡が適当) コック (c) を開いて炭酸ガスが窒素計中に導入され始めた時の時刻を記録する。

炭酸ガスの流通量が一定になったら分液漏斗から塩化第 1 銅-塩酸溶液を 1 滴づつ反応フラスコ中に落とし込む。DDNP と塩化第 1 銅溶液が完全に混合するように反応フラスコを振る。次に分液漏斗中に純水を 25ml 入れ、これを前と同様に 1 滴づつ反応フラスコ中に流入する。水浴 (L) で反応フラスコを加熱する。この間分析試料 DDNP には直射日光が当たらないように保護しておく。

炭酸ガスの流通は継続するが塩化第 1 銅溶液を添加始めてから 40~50 分経過すると、気泡の大きさが加熱前と同じになる。そこで炭酸ガスの流通をやめコック (c)、コック (b)、コック (a) の順に閉じ、窒素計にたまつた窒素ガスの容積を読む。窒素ガスは反応フラスコ (J) 中で加熱されるが窒素計中では、その温度は大気温度と等しいと考えられるので、液面調節球 (N) により窒素計中のガス圧力を大気圧に等しくして読む。同時に温度及び気圧を記録する。

補集した窒素ガス量は補正しなければならない。補正は炭酸ガスのみ空試験に対して行ない、更にカセイカリ液の蒸気圧に対しても行なう。空試験の方法は試料をフラスコ中に入れずに行なう外は、前述の方法と全く同じであるが、気泡の大きさが最小になつた

後、窒素計にたまる不活性ガスの容積を 10 分毎に記録し、これを数回くり返し、その平均値を補正值とする。

カセイカリ液の蒸気圧曲線を Fig. 2 に、不活性ガスの補正曲線を Fig. 3 に示す。

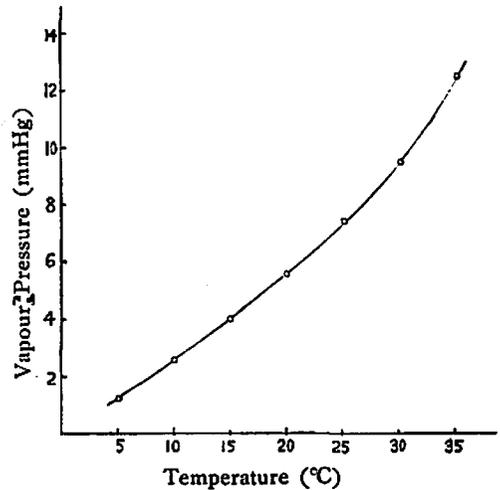


Fig. 2 Vapour pressure curve for potassium hydroxide solution (KOH 71.5g/H₂O 100g) by International Critical Table

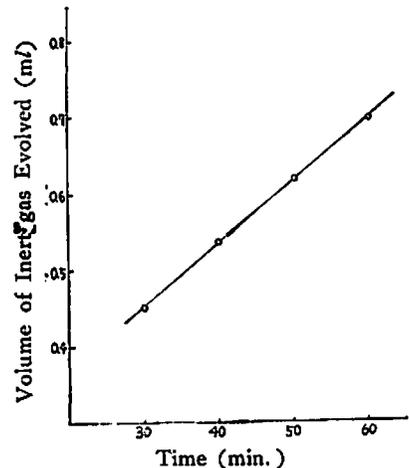


Fig. 3 Correction curve for inert gas at normal temperature and pressure

3. 計 算

$$\frac{A \times P}{t + 273} = \frac{A_1 \times 760}{273}$$

$$\frac{1}{22400} = \frac{x}{A_1}$$

$$\frac{x \times (\text{DDNP の分子量} \div 210) \times 100}{\text{取探試料 (g)}} = \text{DDNP (\%)}$$

ここに A は窒素ガスの容積 (炭酸ガスの空試験値を補正した値), P は大気圧-カセイカリ水溶液の蒸気圧, t は分析完了時に記録した温度, A₁ は N. T.

P. に換算した容積, x は捕集窒素のモル数をそれぞれ示す。

4. 窒素測定法による分析結果

II の 3 で述べた方法によつて工業的に製造された DDNP 及びアセトンによつて再結晶を行なつた DDNP についての分析結果を Table 1 及び Table 2 に示す。

Table 1 に関連して再結晶を行なつた DDNP の採

取量と発生した窒素ガス量の関係を Fig. 4 に示す。

これから DDNP は塩化第 1 銅の塩酸溶液により、定量的に分解され窒素ガスを発生することが判る。

また参考までに W. E. Shaefer 及び W. W. Becker が 3 塩化チタンを使用して行なつた窒素測定法による DDNP の定量分析実験結果を Table 3 に示す。

III. DDNP と塩化第 1 銅との定置反応性について

一般に塩化第 1 銅とジアゾニウム塩とは定量的に反

Table 1 Diazo nitrogen in recrystallized diazo-dinitrophenol
Theoretical diazo nitrogen=13.33%

| Sample (g) | Nitrogen evolved (ml) | Temperature (°C) | Barometric pressure (mmHg) | Diazo nitrogen (%) | Proportion of diazo nitrogen evolved (%) |
|------------|-----------------------|------------------|----------------------------|--------------------|--|
| 0.2007 | 24.3 | 29.5 | 757.5 | 13.46 | 101.0 |
| 0.2015 | 24.6 | 24.0 | 764.0 | 13.48 | 101.0 |
| 0.1992 | 24.2 | 25.5 | 764.0 | 13.36 | 100.2 |
| 0.3009 | 36.6 | 25.5 | 763.0 | 13.48 | 101.1 |
| 0.3006 | 36.0 | 24.5 | 767.0 | 13.40 | 100.5 |
| 0.2999 | 36.2 | 25.5 | 764.0 | 13.40 | 100.5 |
| 0.4000 | 48.0 | 24.5 | 763.0 | 13.30 | 99.8 |
| 0.4006 | 47.8 | 24.0 | 767.0 | 13.46 | 101.0 |
| 0.4066 | 48.5 | 25.5 | 765.5 | 13.43 | 100.8 |
| 0.4992 | 59.2 | 24.0 | 765.2 | 13.34 | 100.1 |
| 0.5010 | 60.0 | 25.0 | 765.0 | 13.38 | 100.4 |
| 0.5063 | 60.2 | 25.5 | 765.5 | 13.36 | 100.4 |

Table 2 Diazo nitrogen in commercial diazo-dinitrophenol

| Sample (g) | Nitrogen evolved (ml) | Temperature (°C) | Barometric pressure (mmHg) | Diazo nitrogen (%) | Proportion of diazo nitrogen evolved (%) |
|------------|-----------------------|------------------|----------------------------|--------------------|--|
| 0.2056 | 24.40 | 26.0 | 765.2 | 13.16 | 98.76 |
| 0.2045 | 24.25 | 27.0 | 764.8 | 13.10 | 98.31 |
| 0.2078 | 24.20 | 25.5 | 763.8 | 13.13 | 98.51 |
| 0.3032 | 34.40 | 18.0 | 769.8 | 13.18 | 98.84 |
| 0.3001 | 34.20 | 18.0 | 768.9 | 13.18 | 98.86 |
| 0.3001 | 34.80 | 18.5 | 769.3 | 13.19 | 98.98 |

Table 3 Diazo nitrogen in pure compound and commercial diazodinitrophenol by the volumetric titanous chloride reduction method of Shaefer and Becker

Theoretical diazo nitrogen=13.33%

| Pure compounds | | Commercial diazodinitrophenol | | | |
|--------------------|--|-------------------------------|--|--------------------|--|
| Specimen A | | Specimen B | | Specimen C | |
| Diazo nitrogen (%) | Proportion of diazo nitrogen evolved (%) | Diazo nitrogen (%) | Proportion of diazo nitrogen evolved (%) | Diazo nitrogen (%) | Proportion of diazo nitrogen evolved (%) |
| 13.36 | 100.2 | 13.09 | 98.20 | 13.29 | 99.70 |
| 13.28 | 99.6 | 13.11 | 98.35 | 13.09 | 98.20 |
| 13.37 | 100.3 | 13.25 | 98.40 | 13.27 | 99.54 |
| 13.40 | 100.5 | — | — | 13.16 | 98.72 |
| 13.34 | 100.1 | — | — | — | — |

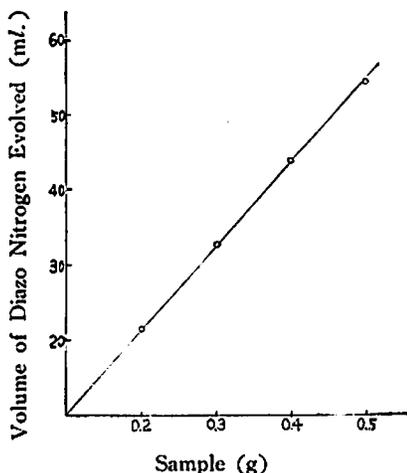
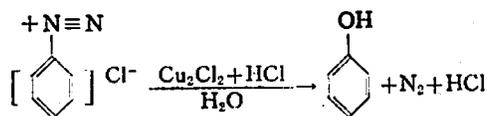


Fig. 4 Relation between the weight of the sample and the volume of diazo nitrogen evolved.

応して窒素ガスを発生することは次の一般式に示される通りである³⁾。

DDNP は所謂ジアゾニウム塩とは多少異なつたジ



アゾキシドの型をしている。一般に、このものは水に難溶性で比較的カップリング反応を起し難く安定である³⁾。

ところが前述の通り DDNP は塩化第 1 銅と定量的に反応することが判明したので、この場合も上記の反応式に準ずる反応が生起されて窒素ガスを発生すると推定される。

しかしながら DDNP の定量分析を行なうにあつては、ニトロ基及びアミノ基等の塩化第 1 銅に対する安定性が問題となる。そこで前記分析装置を用いて芳香族ニトロ化合物 (例えばピクラミン酸、ピクリン酸、TNT 等) について行なつた空試験結果を Table 4 に示す。

Table 4 に示された結果から、いずれのニトロ化合物においても、分析時間 50 分で 0.65~0.70ml の不

Table 4 Blank test for the reactivity of cuprous chloride on aromatic nitrocompounds

| Nitro-compounds | Sample (g) | Inert gas evolved (ml) | Nitro-compounds | Sample (g) | Inert gas evolved (ml) |
|-----------------|------------|------------------------|-----------------|------------|------------------------|
| Picramic acid | 0.2059 | 0.65 | Picric acid | 0.4011 | 0.65 |
| " | 0.4078 | 0.70 | T. N. T. | 0.2039 | 0.70 |
| Picric acid | 0.2066 | 0.65 | " | 0.4050 | 0.65 |

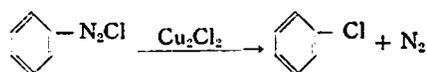
活性ガスが発生している。一方 Fig. 3 の補正曲線から分析時間 50 分では 0.63ml の不活性ガスが発生している。この不活性ガスは炭酸ガス中に含まれている不純物と考えられる。よつて Table 4 に示す不活性ガス量 0.65~0.70ml は炭酸ガス中に含まれる不純物で、芳香族ニトロ化合物に起因するガスではないと考えられる。

またここに補集された不活性ガス中に酸化窒素の有無を調べるために、補集ガスに空気を少量混じて、グリース・ロミイン試薬で比色法により実験を行なつたが試薬の変色は認められなかつた。なおこの試薬の酸化窒素の検出感度は 0.002~0.1ppm である。以上の結果からニトロ基、アミノ基、メチル基は塩化第 1 銅に対して安定であると推定される。

IV. 反応式の検討

一般のジアゾニウム塩においては、次式に示すようにジアゾ基が塩素、臭素等と置換することは Sandmeyer 反応として知られている³⁾。

しかしながら、この反応機構は解明されておらず、



Hodgson 及びその共同研究者に代表される説は、まず錯化合物中間体が生成され、それがジアゾ基を置換する原子又は基を活性化し、錯化合物みずからは最終生成物へと変化しその過程において触媒的な作用をなすというものである³⁾。一方 Waters によるフリーラジカル説もまた第 1 銅塩が電子 1 つをアリルカチオンに与えて起るという触媒説である。

つまりジアゾニウム塩と塩化第 1 銅との反応においては塩化第 1 銅が触媒的な作用をすると考えてよさそうであるが、DDNP と塩化第 1 銅との反応にこれらの説を応用出来るか否かは、塩化第 1 銅の反応時の挙動とも関連しまだ不明の点が多いので更に検討を加える必要がある。

次に DDNP の分解生成物について行なつた諸実験結果について述べる。

1. 性 状

淡黄色の板状結晶でベンゾール、アセトン、酢酸等の有機溶剤に可溶であるが、水には難溶である。融点は $107 \sim 108^\circ\text{C}$

2. 呈色反応

シアン化カリの 10% 溶液に添加すると赤褐色を呈する。これから反応生成物はフェノール性の物質であると推定される。

3. 分子 量

ベンゾール及び酢酸を溶媒として氷点降下法で測定した結果 DDNP とほぼ同等の $210 \sim 230$ という結果

を得た。

4. 赤外線吸収スペクトル

再結晶を行なった DDNP 及びその分解生成物の赤外線吸収スペクトルを Fig. 5 に示す。

Fig. 5 に示す精製した DDNP とその分解生成物の赤外線吸収曲線から次のことが推定される。

$2,198\text{cm}^{-1}$: ジアゾ基による吸収で DDNP には認められるが、分解生成物には認められない。

$1,527\text{cm}^{-1}$, $1,353\text{cm}^{-1}$: ニトロ基による吸収でどちらにも認められる。

$1,502\text{cm}^{-1}$, $1,595\text{cm}^{-1}$, $1,603\text{cm}^{-1}$: 芳香核による

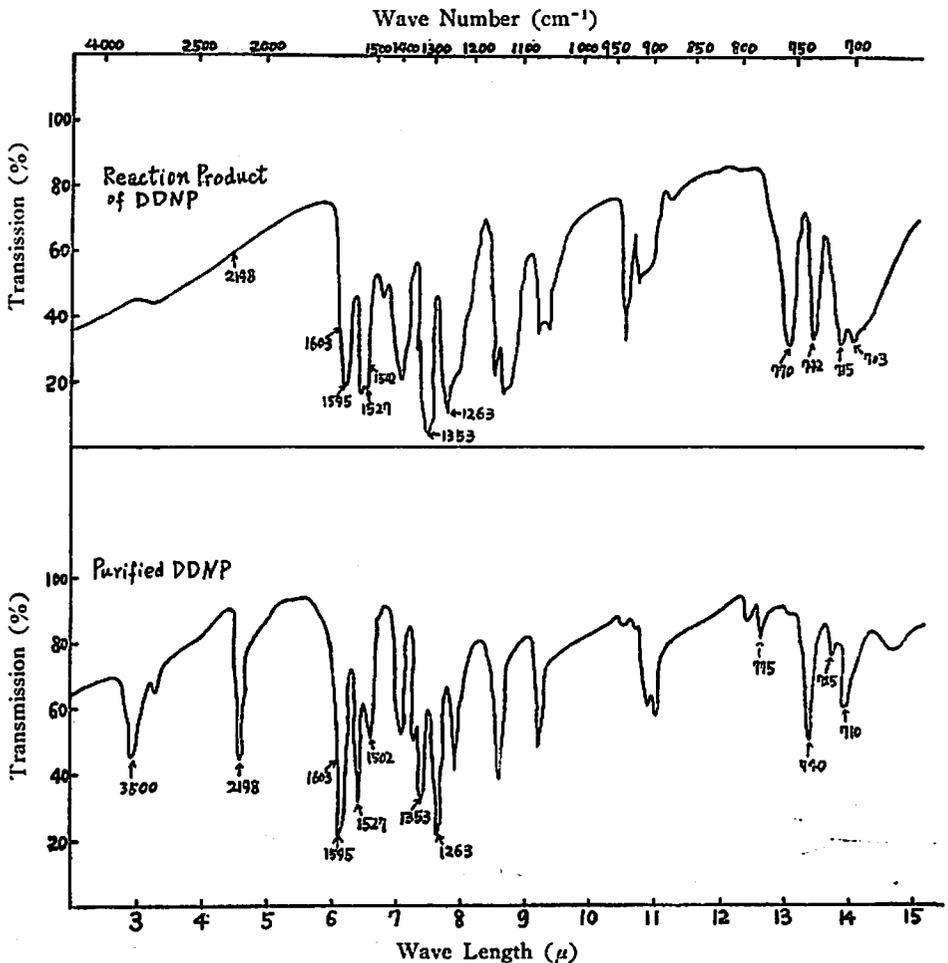


Fig. 5 Infra-red absorption spectra of purified diazo-dinitrophenol and the reaction product of diazo-dinitrophenol

吸収でどちらにも認められる。

$700\text{cm}^{-1} \sim 780\text{cm}^{-1}$: 芳香核メタ及びパラ定位による吸収でいずれにも認められる。

$1,263\text{cm}^{-1}$: フェノール性 $-\text{OH}$ による吸収

703cm^{-1} : 脂肪族系 $\text{C}-\text{Cl}$ による吸収で分解生成物にわずかに認められる。

以上のことから DDNP 分解生成物は、ジアゾ基は消失しているが、ニトロ基はメタ位に安定に存在する芳香族化合物であると推定される。

5. 元素分析

分解生成物の構成元素としては、上記の赤外線吸収スペクトル解析の結果から、炭素、水素、酸素、窒素、

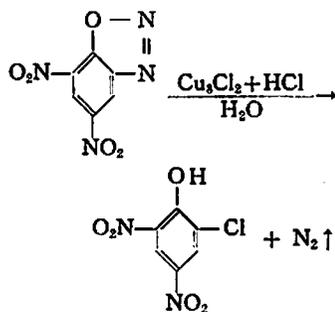
塩素が考えられるので、生成物の元素分析を行なった結果を Table 5 に示す。

重量百分率の計が 99.66% であることから DDNP の分解生成物構成元素は上記 5 種であると考えられる。よつて分解物の実験式は $C_6H_5O_3N_2Cl$ となる。ところが分子量 210~230 という測定結果値から実験式がそのまま分子式と考えられる。

6. ペーパークロマトグラフィー

展開液に *n*-ブチルアルコール、エチルアルコール、水の混液⁶⁾、ベンゼン、酢酸、水の混液を用い、東洋濾紙 No. 50 を使用して得られたペーパークロマトグラムから、分解生成物は 1 成分から成ると推定された。

以上の結果及び芳香族化合物の配位説を綜合して、反応生成物は 6-クロロ-2,4ジニトロフェノールであると推定される。よつて反応式は次の如く考えられる。



V. 分析精度

Table 1 及び Table 2 の結果から、塩化第 1 銅による DDNP の定量分析精度は 0.5% 以内で日常分析に十分応用出来ると考えられる。

VI. 総 括

塩化第 1 銅による DDNP の定量分析法について検討した。DDNP は塩化第 1 銅により定量的に分解され窒素ガスを発生する。この窒素ガスを補集測定する

Table 5 Elementary analysis of the reaction product of purified diazo dinitrophenol

| Elements | Weight percentage of elements (W%) | Atomic weight (A) | Value of the ratio of W/A |
|----------|------------------------------------|-------------------|---------------------------|
| Carbon | 32.67 | 12.01 | 6 |
| Hydrogen | 1.68 | 1.008 | 3 |
| Oxygen | 36.50 | 15.9994 | 5 |
| Nitrogen | 12.48 | 14.0067 | 2 |
| Chlorine | 16.30 | 35.45 | 1 |
| Total | 99.66 | — | — |

ことにより、DDNP の定量分析が可能であることが判明した。この方法により定量分析を行なった結果工業用 DDNP の純度は分析精度 0.5% で 98.5% と考えられる。

また DDNP の反応生成物は 6-クロロ-2,4ジニトロフェノールであることが赤外線吸収曲線及び元素分析結果から推定される。

本研究に色々とお援助をいただいた九工大中森教授、長田教授、並びに実験に御協力して下さいた旭化成雷管工場研究課の各位に謝意を表します。

(本報は工業火薬協会 1962 年度秋季研究発表会に於て報告)

文 献

- 1) S. Siggia: "Quantitative Organic Analysis via Functional Group" (2nd edition) Chap. 13, 14
- 2) W. E. Shaefer and W. W. Becker: "Analytical Chemistry" Vol. 19 No. 5 p. 307~310 (May, 1947)
- 3) 小方芳郎: 有機反応論
- 4) 小竹無二雄: 大有機化学 (芳香族化合物 II)
- 5) K. H. Saunders: "The Aromatic Diazo-compounds and their Technical Applications."
- 6) 石川正治: 工火誌 Vol. 22 p. 238 (1961)

Quantitative Analysis of Diazodinitrophenol

Kuninori Sato

A method for the quantitative analysis of diazo-dinitrophenol is investigated. The method for determining accurately the diazo nitrogen in diazodinitrophenol consists in treating the sample with a large excess of cuprous chloride and measuring the evolved nitrogen in a gas buret. From the results obtained by the method, diazo nitrogen is accurately quantitatively liberated, when diazodinitrophenol is treated with cuprous chloride. Accordingly, the author find it possible to

determine the diazo nitrogen in diazodinitrophenol by measuring the nitrogen evolved. When the cuprous chloride volumetric method was applied to commercial diazodinitrophenol, the results obtained indicated a purity of 98.5% within an accuracy of 0.5%

It appears, that by infrared absorption spectra and element analysis of the reaction product of diazodinitrophenol cuprous chloride converts diazodinitrophenol into 6-chloro-2,4 dinitrophenol.