

## 7. 結 論

- (1) 爆発音の覆土による伝播損は、理論的、実験的に単位面積あたりの覆土によって決定される。
- (2) 爆発音の音圧は、実験的に、爆薬量の2/3乗に比例する。

## 謝 辞

本論文は、東大工学部の西村源太郎教授、疋田強教授、下村弥太郎教授、東大震研の河角広教授、吉山良一教授に閲読をたまわりました。ここに感謝します。また、実験に際しては、旭化成坂ノ市工場の滝沢雄氏に大きな援助をうけました。ここに感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) Los Alamos Scientific Laboratory: The Effects of Atomic Weapons, U. S. Govern-

ment, (1950).

- 2) Brode, H. L.: Journ. Appl. Phys., 26, 766, (1955).
- 3) Cox, E. F., Plagg, H. L. & Reed, J. W.: Bull. Am. Meteorol. Soc., 35, 95, (1954).
- 4) Cook, M. A.: The Science of High Explosives, Reinhold, (1958).
- 5) Kringel, J. R.: Min. Congr., Apr.-1960, 51, (1960).
- 6) Anon.: Coal Age, Nov.-1961, 72, (1961).
- 7) Windes, S. L.: U. S. Bureau Mines, Rep. Invest. [3622], (1942); [3708], (1943).
- 8) 山家信次: 火兵誌, 31, 583, (1938) に引用。
- 9) 須藤秀治: 工火誌, 23, 161, (1962).
- 10) 防衛庁技術本部: 防技報, 9211-8, (1961).

## Sonic Boom from Blasting

by Kotaro Nawa\*

The investigation deals with a theoretical and experimental treatment concerned with the reduction of sonic boom from blasting. The results are as follows:

- 1) The effect of dirt cover in damping the sonic boom is determined as

$$\Delta S = -A + B \log_{10} \mu,$$

where  $\Delta S$  is the transmission loss,  $\mu$  is the thickness of the dirt cover and  $A, B$  are constants. The acoustical theory

also conforms the relation.

- 2) The relation between the overpressure of the sonic boom and the charge weight is given as

$$p = KC^{0.60},$$

where  $p$  is the overpressure,  $C$  is the charge weight and  $K$  is a constant.

(\*Technical Laboratory, Asahi Chemical Industry Company, Ltd.)

## モノメチル尿素のニトロ化生成物について

椎野和夫・生沼仙三\*

### 1. 緒 言

アルキル尿素類のニトロ化については、これまでにいくつかの報告があるが、いずれもモノニトロ誘導体を得たに止まり、ジニトロ化合物は生成しないものと考えられていたようである。しかし既報<sup>1)</sup>のように、

若者らは、これまでニトロ誘導体の知られていなかったジアルキル尿素のうち、対称ジメチル尿素を硝酸と無水酢酸でニトロ化することによって、かなり良い収率でジニトロ化合物を得た。



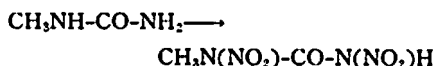
この物質は、爆力も大きく、火薬として興味あるもの

昭和39年7月10日受理

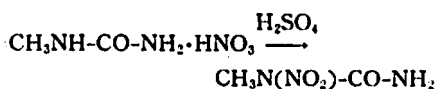
\* 東京工業試験所第7部 神奈川県平塚市新宿

であつた。

ところでジメチル尿素以外に、ニトロ化した場合、火薬としても使えるような、酸素バランスの良いニトロ誘導体を生成しそうなアルキル尿素というと、アルキル基がメチル、あるいはエチル程度に小さい、モノアルキル尿素しか見当らない。とくにモノメチル尿素が、下に示すように対称ジメチル尿素と同じようなジニトロ化合物を作るならば、その酸素バランスは、非常に良いものとなる。



しかし、ジニトロメチル尿素といったような化合物は、文献にも見当らないし、上のような反応が可能であるとは、どうてい考えられない。現在モノメチル尿素のニトロ誘導体としては、モノニトロ化合物しか知られていない。モノニトロメチル尿素は、普通モノメチル尿素の硝酸塩を、低温で濃硫酸に溶解し、氷水に注入して得られる<sup>2)</sup>。



また硝酸エチルのような有機の硝酸エステルと濃硫酸でニトロ化してもよい<sup>3)</sup>。硝酸だけでモノメチル尿素を処理すると、低温では、硝酸塩を作るだけであるが、温度が高いと、炭酸ガス、亜酸化窒素、硝安、硝酸メチルアミン、あるいは硝酸メチルのような分解生成物を生ずる<sup>4)</sup>。

硝酸と無水酢酸で処理した例は見当らないが、おそらく温度が高い場合は、上に述べたような分解生成物を与えるであろうし、低温で反応を行なつても、ジニトロ化合物を生ずる見込みは無く、せいぜいモノニトロ誘導体が得られる程度で、いづれにしても生成物自体は何ら興味あるものではないであろう。しかしどのような反応が起るか、一応検討しておくのも無意味ではないと考えられたので、モノメチル尿素を硝酸と無水酢酸の混合物で処理してみた。

ところが、 $-5^\circ\text{C}$ 程度の低温でも、激しい分解反応が起り、予想したような分解生成物も得られたが、それらと共に、全く予期しなかつた非常に爆力の大きい物質が生成することを認めた。鋭感で、わずかな衝撃によつても容易に爆発する液体なので、最初は、前に分解生成物の中に挙げた硝酸メチルではないかと考えた。しかし、物理恒数を測定してみると、意外にも両者は全く一致しない。モノメチル尿素が分解されることなく、そのままジニトロ誘導体となつたものでもな

い。即ち分析結果が、そのようなものと全然合わないのである。危険で取扱いにくい物質であるため、分析は困難をきわめたが、結局、メチルニトラミン ( $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)$ ) の N にさらにニトロ基が導入されたような化合物、あるいは、メチルアミンのアミノ基の水素を2個ともニトロ基で置換したものとも言うべき、次のような構造の物質であると推定せざるを得なくなつた。

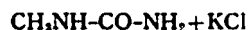
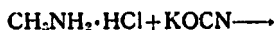


即ちメチルジニトロアミンと呼ぶべきものである。爆力の点では、既知の火薬でこれに及ぶものは先づ無いと思われる程強いものであるが、蒸気圧が高く、またあまりにも鋭感で取扱いにくく、火薬としての実用性という面では、このままでは価値の少ない物質かも知れない。しかし著者らが推定しているような構造を持つているとすれば、このような型の化合物はこれまで知られていないし、化学的には非常に興味深い物質であると考えられるので、その製法や性質につき今まで明らかになつた点を報告することとした。

## 2. モノメチル尿素のニトロ化

### 2.1 試料の調製

モノメチル尿素・モノメチル尿素の製法は、いくつかわかっているが、実験室的には、メチルアミン塩酸塩とシアン酸カリウムから合成するのが最も容易で、本実験の試料もこの方法によつた。



尿素 120 g と無水炭酸カリウム 105 g の混合物を、ルツボ中で加熱融解させて新しく作つたシアン酸カリウム 120 g を、約 160 ml の水に入れ、 $40^\circ\text{C}$ に加温して溶解させる。これにメチルアミン塩酸塩 100 g を一度に加えかき混ぜると、次第に液温が上昇し、 $80\sim 90^\circ\text{C}$ に達する。数時間放置して、ほぼ常温になつたら、析出している KCl の結晶をろ別し、ろ液に硝酸 (比重 1.38) 200 ml を加え水で冷却する。モノメチル尿素は硝酸塩となつて析出して来るから、これを集め、少量の冷水で洗い、水で再結晶する。収量は 160 g で mp.  $123\sim 125^\circ\text{C}$ である。水で再結晶をくり返すと、mp.  $127^\circ\text{C}$ のものが得られる。湿つたものを加熱乾燥すると、分解することがあるので、デシケーター中で減圧で乾燥した方がよい。

モノメチル尿素を得るには、シアン酸カリウムとメチルアミン塩酸塩を前記のように反応させたら、アセトンで抽出し、濃縮するか、一度硝酸塩として分離してから、炭酸カリウムで中和し、アセトンで抽出すればよい。しかし、ニトロ化の試料としては、硝酸塩の

方が精製しやすく、吸湿性が少なく、またニトロ化剤に添加した際の発熱も少ないので操作が容易であるから、実験にはすべて mp. 127°C の硝酸塩をよく乾燥してから使用した。

その他試料：硝酸は、市販発煙硝酸に少量の過マンガン酸カリウムを加え、亜硝酸を除き、濃硫酸を加えて減圧蒸留して得たほとんど無色で、比重 1.52 のものである。

無水酢酸、エーテルなどは、いずれも試薬 1 級品を蒸留により精製して用いた。

## 2.2 反 応

温度計、かくはん器、および分液ロートをつけた内容 500 ml の三口フラスコに、硝酸 120 g を入れ、5°C 以下に冷却し、かくはんしながら、分液ロートより無水酢酸 100 g を加え、先づニトロ化剤を作る。次にフラスコを食塩と氷で冷却し、内容物を -5°C とし、激しくかくはんしながら、モノメチル尿素の硝酸塩 20 g を少量ずつ加える。添加と同時に発熱して液温が上がるが、-3~-5°C に保つように添加の速度を加減する。添加の初期はほとんど発泡しないが、4~5 g 加えたところから次第に発泡するようになり、添加を終るまでには大量のガスを発生する。このガスは、大部分が亜酸化窒素 ( $N_2O$ ) で、微量の炭酸ガスも含まれている。およそ 30~50 min を要して添加が終了したら、なおガスの発生が完全に止むまで数分間かくはんを続け、次いで約 1 kg の氷水に反応混合物を注入する。

反応操作上注意しなければならないのは、かなり発熱が激しいので、かくはんが不充分であつたり、添加の速度が早すぎると、フラスコ内の温度が急に上り、冷却しきれなくなつて、反応混合物が、フラスコから吹き出すから、常に温度に注意して操作することである。

## 2.3 生成物の分離精製

反応混合物を氷水に注入すると、一般に水に不溶性のニトロ化合物ができてくる場合には、き釈された酸から分離析出してくるのが普通であるが、この場合は何も分離してこない。しかしエーテルで抽出して見ると、ニトロ化合物がエーテルに溶解してくる。

氷水でき釈された反応混合物を分液ロートに移し、エーテル 300 ml を加えてよく振り、エーテル層を、水、5% 炭酸ソーダ溶液、水の順に洗い、減圧でエーテルを除くと、淡黄色の液体が約 6 g 得られる。再びアルカリ溶液と水で、色がほとんど無くなるまで洗い、塩化カルシウムで脱水し、蒸留フラスコに移し減圧蒸留する。微量の残渣があるが、大部分は、10mm.

Hg で 24°C 付近で露出してくる。

このようにして得られる物質は、後に述べるように、非常に鋭感で爆発しやすい上に爆力が大きいので、エーテル溶液となつている間は、引火でもしない限り安全であるが、エーテルを除いてからは、取扱いは充分注意しなければならない。ガラス容器に入れ、ガラス棒などでこすつたりしたら、確実に爆発してしまう。洗浄も、試験管のような小容器に少量入れ、洗浄液を加えて軽く振るか、空気を吹き込んでかくはんするようにし、また、洗浄液と分離する場合も、コックの付いた分液ロートのようなものは、危険で使用できない。細いビニール管を使つて、サイフォンでそつと分離するようにする。数 g あれば、着火しただけで爆発するし、密閉状態であればごく微量でも爆発するので、絶対に摩擦や衝撃を加えないこと、および火気を遠ざけることが肝要である。

## 3. ニトロ化生成物の二三の性質

減圧蒸留によつて精製したモノメチル尿素のニトロ化生成物は、常温で無色透明な液体で、ややクロロホルムに似た特有の臭気がある。水に溶けないが、通常の有機溶剤、例えば、石油エーテル、アルコール、アセトン、エーテル、クロロホルム、四塩化炭素、二硫化炭素、酢酸エチル、ベンゼン、シクロヘキサン、その他とよく混ざり合う。また多くの有機物を溶解するが、ニトロセルローズをこれに溶解して見ると、窒素量が 13% 程度の、強綿薬に相当するものも、アセトンのように簡単に溶かす。

### 3.1 分析値と分子式

元素分析値は、C=9.62%, H=2.26%, N=34.70% で、分子量の測定値は、124.9 であつた。但し、窒素量はマイクロデュマ法で測定した値である。分子量は、ベンゼンを用い氷点降下法で測定した。

これらの数値から分子式は  $CH_3N_2O_4$  (C=9.95%, H=2.50%, N=34.71%, 分子量=121.1) と推定した。

### 3.2 主な物理恒数

常法により測定した主な物理恒数は、図 1~図 4 に示したが、20°C に於けるそれらの値は次の如くである。

比 重 ( $D_4$ )	.....1.4267
屈折率 ( $n_D$ )	.....1.4471
粘 度	.....1.39 centi poises
蒸気圧	.....7 mm. Hg.

燃焼熱の実測値は、1,875 cal/g で、これより生成熱を計算すると、-249 cal/g となる。

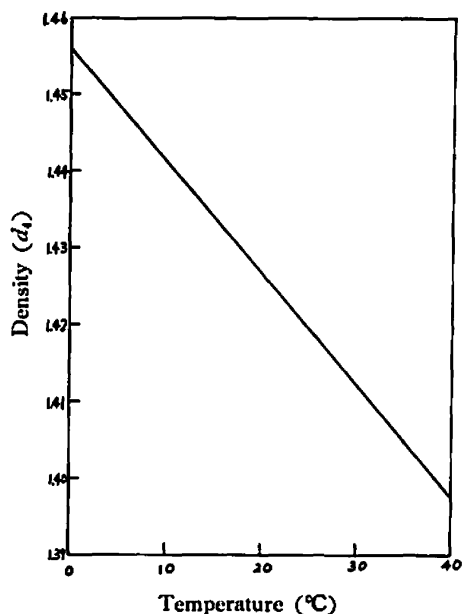


Fig. 1 Density of nitration product

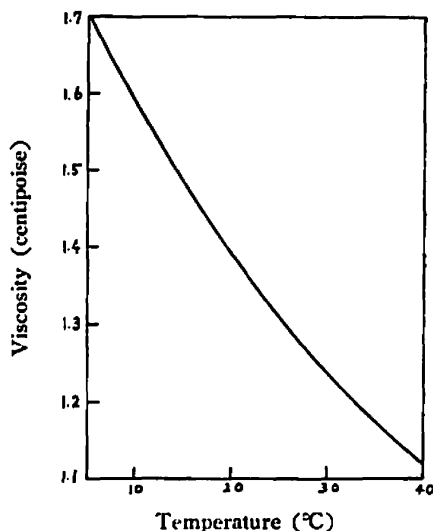


Fig. 3 Viscosity of nitration product

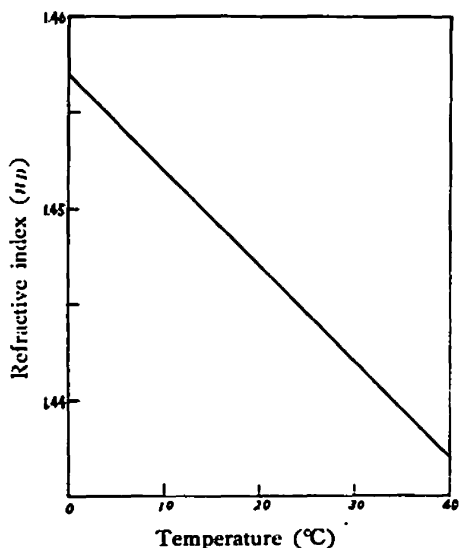


Fig. 2 Refractive index of nitration product

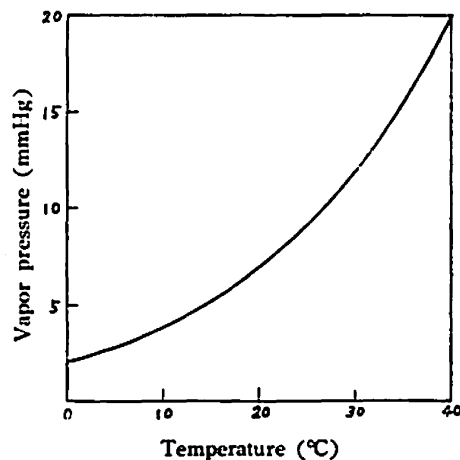


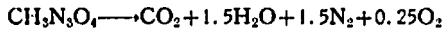
Fig. 4 Vapor pressure of nitration product

### 3.3 加熱による分解

ニトロ化合物には、加熱あるいは着火すると、爆発的に分解するものが、かなりあるが、モノメチル尿素のニトロ化生成物も、加熱すると、激しい爆発を起こし分解する。加熱用の白金線を封入した小ガラス球に、少量の試料を入れ、球内の空気を窒素ガスで置換してから、注意して口を溶封し、これを内容 290 ml. のポンプ（ベルテロー、マラー式熱量計のポンプを利

用した）内に吊し、ポンプ内を真空としたのち、白金線に電流を通し加熱して試料を爆発させる。このようにして試料 0.7632 g を真空下に爆発させると、多量のガスを発生するが、その組成は標準状態で  $\text{CO}_2 = 143 \text{ ml}$ ,  $\text{N}_2 = 206 \text{ ml}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ （ガスとして） $= 210 \text{ ml}$  その他微量の  $\text{O}_2$  および  $\text{NO}_2$  などを含み、これらを試料 1 mol. 当りの発生量に換算すると、ほぼ  $\text{CO}_2 = 1 \text{ mol}$ ,  $\text{N}_2$  および  $\text{H}_2\text{O} = 1.5 \text{ mol}$  となり、分解は次

式のようなものと考えられる。



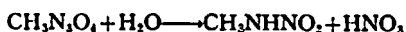
但し窒素の一部は、酸化されて  $\text{NO}_2$  となると思われる。

### 3.4 アルカリによる分解

脂肪族ニトロ化合物、ニトラミン、硝酸エステルなどの多くは、アルカリ水溶液で処理すると、常温でも塩を作つて溶解したり、加水分解される。ところが著者らの得た爆発性の物質は、アルカリに対しては、かなり安定である。たとえば 10% のカ性ソーダ水溶液中に 1 滴加えて常温で 1 日放置しても、ほとんど溶解しない。水に溶解しにくいから、アルカリとなかなか反応しないとも考えられるので、さらにアルコールを加えて、1 滴の試料を完全に溶解し、常温で 1 日放置した。このようにすると、液は、わずかに淡黄色を帯びるが、減圧でアルコール除くと、大部分の未反応試料が再びアルカリ溶液から分離してくる。カ性ソーダ溶液の代りにアンモニヤ水を用いても、同じように常温では、なかなか分解されない。しかしアルコールに溶解し、アンモニヤ水を加えて加温すると分解させることができる。

試料 1.5 g をエタノール 10 ml に溶解し、濃アンモニヤ水 10 ml を加え、逆流冷却器をつけて、60°C に 5 hr 加温する。次いで減圧で過剰のアンモニヤとアルコールを除去し、残つた液の一部をとり、これを酢酸酸性にして、ニトロンの稀酢酸水溶液を加えると、ニトロンの硝酸塩を析出する。すなわち分解生成物として  $\text{HNO}_3$  が存在する。また、残つた液の一部に 30% 硝酸銀溶液を加えると、多量の白い沈殿を生ずる。少量の冷水で洗い、アセトンで洗つて常温で乾燥すると、燃焼性のかなり激しい粉末が得られる。燃えたあとに銀を残すので、何かの銀塩である。この銀塩を低温で、うすい酸で分解し、エーテル抽出を行ない、エーテルをとばすと、無色板状の結晶が得られる。mp. 34~36°C で、窒素量は 36.1%，水に溶けやすい物質で、メチルニトラミン (mp. 37°C, N=36.8%) に一致する。すなわち、先の燃焼性の激しい物質は、メチルニトラミンの銀塩である。

以上のように、アルカリと共に温めると、加水分解されて、下のように硝酸と、メチルニトラミンを生ずるものと考えられる。



### 3.5 硫酸による分解

モノメチル尿素のニトロ化生成物は、硝酸や酢酸には、常温でよく溶解するが、分解はされない。しかし硫酸では容易に分解する。内容 5 ml 程度の小フラスコに濃硫酸 3 g を入れ、これにニトロ化生成物 0.24

g を加え、す早くフラスコを水銀を満したガスビューレットにつなぐ。やがてガスの発生が始まるから、水準管をガスの発生量に応じて下げ、ビューレット内にガスを移す。時々フラスコを振つて 3 hr. 放置したのち、発生ガス量を測ると 43.5 ml (10°C) で、分析の結果は、すべて亜酸化窒素である。亜酸化窒素は硫酸に溶解する (硫酸 100 容量に約 75 容量とける) ので、その分も加えると、試料 1 mol 当りのガス発生量はほぼ 1 mol である。

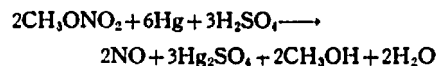
フラスコに残つた硫酸溶液に水銀を加えて振ると、再び 45 ml のガスが発生する。このガスは酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) であつて、硫酸酸性とした  $\text{FeSO}_4$  溶液に吸収され、また空気に触れると  $\text{NO}_2$  となる。 $\text{NO}$  の発生量もやはり試料 1 mol に対し丁度 1 mol である。

またフラスコに残つた硫酸溶液にベンゼンを加えて振ると、ニトロベンゼンを生ずる。

これらの点から、硫酸では次式のように、亜酸化窒素と硝酸メチルに分解されるものと思われる。



$\text{N}_2\text{O}$  が出たあと、水銀を加えて振ると  $\text{NO}$  が発生するのは、この硝酸メチルが、硫酸と水銀で次式のように変化するためであろう。

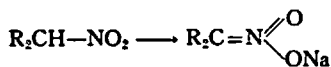
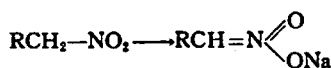


ベンゼンを加えると、ニトロベンゼンを生ずるのも、この硝酸メチルと硫酸のためと考えられる。

### 4. 構造式の推定

モノメチル尿素から得られたニトロ化合物の性質についていくつか述べたが、このような性質を示す化合物は、従来の文献に載っていない。それで、元素分析値や分子量から、前記のように分子式は  $\text{CH}_3\text{N}_3\text{O}_4$  と求まるが、どのような構造の化合物であるかは、他の諸性質より推定しなければならない。

先づ考えられるのは、硝酸と無水酢酸で処理した結果生成したもので、激しい爆発性があるから、少なくとも 1 個の  $-\text{NO}_2$  は持っているにちがいない。しかも生成熱が  $-249 \text{ cal/g}$  と負の値を示し、かなり不安定な構造をしているであろうということである。ところで  $-\text{NO}_2$  が C に結合しているいわゆるニトロ化合物であるか、O に結合している硝酸エステルか、また N に結合しているニトラミン類かが問題である。しかし、これは、アルカリに対する性質で大体見当がつく。通常脂肪族ニトロ化合物の場合、第三級ニトロ化合物は例外であるが、第一級あるいは第二級ニトロ化合物ならば、アシ型の塩を作つて、容易にアルカリに溶解するはずである。



しかし前記したように、アルカリに溶けにくく、アルコールを加えて一度完全にアルカリに溶解させても、アルコールを除けば、再び未変化のまま分離して来ることから考えると、脂肪族ニトロ化合物では無い。反応条件から考えても、そんなに簡単に C にニトロ基が入るとは思えない。

アルカリに対する安定性から、硝酸エステルであるとも考えにくい。この場合生成する可能性の大きい硝酸エステルと言えば、硝酸メチルしか無いが、勿論これとは、明らかに諸性質が異なる。

結局ニトラミンであろうという可能性が一番大きくなるが、しかしニトラミン類も、アルカリにはあまり安定でないものが多い。たとえば、メチルニトラミン ( $\text{CH}_3\text{-N-NO}_2$ ) のように、ニトロ基の結合してい



る窒素原子に H が残っていると酸性を示し、アルカリ処理すると、塩を作つて溶ける。もしこのような酸性をあらわす原因となるような H が無ければ、当然アルカリに対しては安定なはずである。それで丁度脂肪ニトロ化合物の中で、アルカリに安定な第三級ニトロ化合物のように、活性の水素を持たないニトラミンの一種であると考えてよいであろう。このように考えれば、アルカリで加水分解すると、メチルニトラミンと硝酸を生成することから、その構造は、一応容易に推定しうる。即ち、メチルニトラミンができるのであるから、 $\text{CH}_3\text{-N-NO}_2$  のような部分があるに違いない。

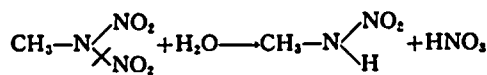


これに  $\text{NO}_2$  をつけてやれば、 $\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}_4$  という分子式と各元素の数は一致する。結局  $\text{CH}_3\text{-N}(\text{NO}_2)_2$  となるが、このような構造であるとすれば、一応アルカリに対してもかなり安定であろうと思われる。 $\text{NO}_2$  が C の方に入つて、 $\text{NO}_2\text{-CH}_2\text{-N-NO}_2$  の如きも

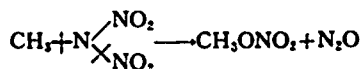


の方が、常識的には、存在の可能性が大きいように思えるが、しかしこのような構造では、酸性が強く簡単にアルカリに溶けるであろう。また加水分解してメチルニトラミンを生ずることも無いであろう。

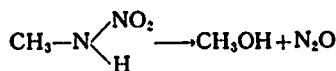
結局これまでの実験の結果では、メチルジニトロアミンとも呼ぶべき化合物であるとするのが妥当と考えられる。アルカリによる加水分解は、次式のように一方の N-N 結合が開裂するとすれば、メチルニトラミンと硝酸ができる。



硫酸では、さらに C-N 間でも分解する。



メチルニトラミンが分解して、メチルアルコールや亜酸化窒素を生ずると似ている。



あとで述べるように、衝撃や摩擦に対しきわめて鋭感で、爆発し易いことなどからも、このような不安定な構造を推定することが、全然無理であるとは言えないと思われる。

蒸留精製したものの赤外線吸収スペクトルを図5に示したが、 $1,640\text{ cm}^{-1}$  と  $1,250\text{ cm}^{-1}$  附近に、それぞれ  $-\text{NO}_2$  の非対称伸縮および対称伸縮振動によるものと考えられる強い吸収が認められる。

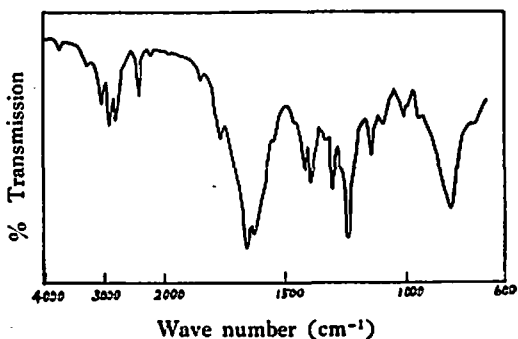


Fig. 5 Infrared spectra of nitration product

## 5. 火薬学的性質

モノメチル尿素のニトロ化生成物が、上に推定したように、メチルジニトロアミンとも言うべき化合物であるならば、当然酸素バランスは非常に良く (+0.07 g/g) 窒素量も 34.7% と多く、従つて爆発すればその威力はかなり大きいものと考えられる。そこで火薬としてどのような性質を持っているものか、一応調べて見た。大量に取扱うことは危険と考えられたので、思うように実験できなかつたが、これまでにわかつた火薬学的性質について次に記しておく。

### 5.1 着火による爆発性

モノメチル尿素のニトロ化生成物は、熱を加えると容易に爆発する。その一滴 (約 5 mg) を鉄板上に置き、マッチで着火した場合は瞬時に燃えるが爆発はしない。しかし試験管のような容器に数 g 入れて上から着火すると爆発する。密閉状態であれば、5 mg 程

度の微量でも、マッチによる着火で確実に爆発させることができる。内径 0.25 mm 長さ 20 cm のガラス毛細管にこの液体を入れ、鉛板上に置いて、一端にマッチの焰を当てると、爆発して鉛板上に 20 cm の細いみぞをはつきりと残す。ニトログリセリンは、このような方法では爆発させることができなかつた。このものの脱水に用いた塩化カルシウム的小粒に、うつかり焰を近づけて爆発したこともあり、火気に対しては、少量であつても起爆薬と同じような注意を払うことが必要である。

### 5.2 衝撃感度

信管用雷管試験機を改造し、通常の落槌試験機用アンビルを取付けたもので、落槌試験を行なつた。直径 6 mm の伊紙に試料 1 滴 (約 5 mg) をしみこませ、直径 10 mm の鋼柱 2 個の間に狭んで、アンビル上に置き、重量 128.5 g の鋼球をその上に落として不爆点を求めた。その結果は 14 cm で、全く同様にして求めたニトログリセリンの不爆点は 34 cm であつた。このように衝撃に対し鋭感で、ニトログリセリンより、はるかに爆発しやすい物質である。

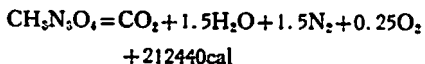
### 5.3 熱量と比容

密閉状態であれば、微量でも加熱しただけで爆発させることが可能なので、通常のベルテロー、マラー式熱量計を用いて、爆発熱および比容の測定を行なつた。加熱による分解の項で述べたのと同じ要領で、試料 1.5 g を、点火用白金線を封入した小ガラス球に入れ、真空下に爆発させて、常法により熱量を求め、また爆発後のポンプ内のガスを、ガス捕集びんに移し、ガス量の測定とガス分析を行なつた。その結果を表 1 に示す。

Table 1 Heat of explosion and gas volume of Nitration product

heat of explosion (kcal/kg)	specific volume (l/kg)	CO <sub>2</sub> (l/kg)	H <sub>2</sub> O (l/kg)	N <sub>2</sub> (l/kg)	O <sub>2</sub> (l/kg)	NO <sub>2</sub> (l/kg)
1,755	769	189	278	270	12	20

この結果から、爆発反応は、およそ次式で示すことができる。



上式から爆発温度を計算して見ると 4,770°C となり、また火薬の力 ( $f$ ) は、およそ 15,000 l/kg/cm<sup>2</sup> と、いづれも非常に大きな値が得られる。

### 5.4 鉛錐試験

10 g をトラウツルの鉛錐に入れ、その上を水でおおひ、8号雷気雷管で爆発させ拡大容積を求めた。試験

温度は 17°C である。爆発により、図 6 のように鉛錐の上部が、ち切れてしまつたが、斜線の部分の容積は 748 ml で、これより中央孔の原容積 61 ml を差引き、拡大容積は 687 ml となる。松ダイナマイトの拡大容積が 525 ml/10 g とされているが、これに比べても、かなり大きな値である。

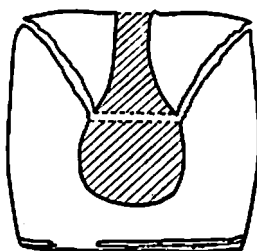


Fig. 6 Trauzl lead block test

### 5.5 爆速

大量に取扱えないので、薬量が少なくとも測定可能な、転像管による方法<sup>3)</sup>により爆速を測定した。内径 0.75 mm から 2.40 mm まで、太さの異なる 5 種類のガラス毛細管を、いづれも長さ 10 cm とし、これに試料を満たし、その一端に接して数 mg の鉛アザイドを置いて、高圧電気火花によりアザイドに着火し、それによつて試料を爆発させるようにした。各毛細管について 2 回づつ、合計 10 回測定を行なつたが、この程度の毛細管では、太さによる爆速の差は、ほとんど認められず、すべての測定値が 2,100~2,200 m/sec の範囲にあつた。ニトログリセリンが条件によつて低爆速 (1,500~2,000 m/sec) と、高爆速 (7,450 m/sec) を示すように、より太い鉄管などに入れて測定すれば、おそらくニトログリセリンの高爆速に相当する値が得られるのではないかと考えられる。

### 5.6 猛度

カストの猛度計により、薬量 10 g で測定した。ただし、鋼柱は、直径 5.74 mm 高さ 10.17 mm 圧縮量が 3 mm まで検定済みのものを代用した。試料は内径 21 mm、高さ 35 mm、厚さ 1 mm のガラス容器に入れ、厚さ 4 mm のゴム栓をして、ゴム栓の中央部に挿入した 8号雷気雷管により起爆した。その結果、鋼柱の圧縮量は 4.36 mm で、同様に測定したニトログリセリン 10 g の圧縮量は 4.05 mm であつた。压力表には、圧縮量 3 mm までの値しか無いので、正確は期しがたいが、表の圧縮量-圧力のカーブから外挿して、それぞれ鋼柱に加わつた圧力を求めると、およそ 6,750 kg/cm<sup>2</sup> および 6,500 kg/cm<sup>2</sup> となり、猛度に於てもニトログリセリンにくらべ、やや大であることが認められた。

## 6. 総括

モノメチル尿素を硝酸と無水酢酸で処理することにより爆発性の液体を得た。

水に不溶であるが、多くの有機溶剤によく溶解し、精製したものは無色透明で、硝酸メチルそつくりである。しかし物理恒数は、これと全く異つている。元素分析、アルカリや酸による分解、その他の性質から、この物質は、メチルジニトロアミンとも呼ぶべき、一種のニトラミンであろうと推定した。

爆力は、ニトログリセリンに優るほど大きい、非常に鋭感で、加熱、衝撃、摩擦などにより容易に爆発する。感度から言ふと、むしろ起爆薬に近い感じの物質である。その上蒸気圧がかなり高いので、大量に取扱ふことは、極めて危険であり、直ちに火薬として使

い得るもので無いが、このような化合物は、従来知られていなかったと考えられ、多くの点から興味深い物質である。

附記：本実験の爆速に関する部分は、中野義信技官の協力を得た。なお、本報文の概略は、工業火薬協会、39年春季研究発表会で報告した。

## 文 献

- 1) 椎野, 生沼, 工火協誌, 21, 351 (1960)
- 2) T. L. Davis, N. D. Constan. *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1800 (1936)
- 3) O. Degner, H. von Pechmann, *Ber.* 30, 652 (1897)
- 4) Beilstein, 2nd ed., Vol. IV, pp. 64
- 5) 水島, 広川, 工火協誌, 21, 171 (1960)

## On the Nitration Product from Monomethyl Urea

by Kazuo Shiino and Senzo Oinuma

An explosive compound is obtained by treating monomethyl urea with a mixture of nitric acid and acetic anhydride. The process is carried out as follows:

20g of monomethyl urea nitrate is added to a mixture of 120g of nitric acid (Sp. gr. 1.52) and 100g of acetic anhydride. The temperature is not allowed to rise above  $-3^{\circ}\text{C}$ . After the introduction of monomethyl urea nitrate the stirring is continued for a further 15min. The reaction mixture is poured into ice water and is then extracted with ether. The ether solution is washed with soda solution and with water. After distilling off the solvent, the substance that remains

in the flask is dried over anhydrous calcium chloride and fractionally distilled under diminished pressure. The principal fraction is a mobil, colourless oil boiling at  $24^{\circ}\text{C}/10\text{mm Hg}$  and has the following constants:  $d_4^{20}$ , 1.4267;  $n_D^{20}$ , 1.4471; viscosity at  $20^{\circ}\text{C}$ , 1.39 centipoises; vapor pressure, 7mmHg at  $20^{\circ}\text{C}$ ; heat of explosion, 1,755 cal/g.

It appears from the analysis and conversion that the substance is methyl dinitro amine.

This compound has very high explosion power as indicated by Trauzl lead block test, its value being as great as that for any other single ingredient explosive.