

Behaviours of Primary Explosives VIII.

"Photolysis of Diazodinitrophenol"

Kazumoto Yamamoto*

Photolysis of diazodinitrophenol was investigated mainly under water. Diazodinitrophenol, on exposure to the sunlight and fluorescent light, underwent gradual decomposition to suffer deterioration in detonation property.

Although light absorption by diazodinitrophenol covers a wide range of wavelengths in ultraviolet to visible zones, diazodinitrophenol is particularly easily decomposed by light with wavelengths between 4,100 and 4,500 angstrom units.

In certain stage, photolyzed diazodinitrophenol exhibits acute heat sensitivity as compared with diazodinitrophenol which is not photolyzed. However, it is lowered in thermal decomposition rate and impact sensitivity by degrees to become inexplosive finally.

Photolysis under aqueous solution causes the pH value of the solution. Because the phenolic compound may be produced by photochemical reaction. From the elemental analysis and infrared analysis, it is inferred that diazodinitrophenol loses its diazogroup to give rise to dinitrocatechol.

Moreover, the resonance formulas of diazodinitrophenol was discussed by means of infrared spectrum. It may be considered that the diazodinitrophenol has the structure of 2-diazo 4,6-dinitro quinon. Therefore, its resonance formulas may be easily assumed.

The photolysis of diazodinitrophenol in dry state probably corresponds to the reaction such as Arndt Eistert rearrangement. Then, finally a carbonium ion rearrangement of the Wagner Merwein type may be taking place. (*Research Laboratory for the Department of Explosives, Asahi Chemical Industry Co. Ltd., Tokyo)

起爆薬類の反応性 第9報

アセトン中に於ける DDNP の反応

山 本 一 元*

1. 緒 論

DDNP を再結晶して精製したり、点火薬液を製造する際には、溶剤としてはアセトンが主に用いられている。アセトンは、溶剤として優れた性質をもち、安

価である反面、光分解を受けたり、工業製品の中には微少の不純物も含まれているため¹⁾²⁾、DDNP との反応性を検討する必要を生じた。

火薬類の製造容器は、一般に軟質の金属材料が使用されているが、DDNP とアセトンとの反応は、銅イオンの影響を受ける。

昭和40年1月25日受理

* 旭化成火薬技術部 延岡市長浜町雷管工場付

DDNP をアセトンに溶解させて光をあてると、アセトン自体が光分解し、更に、工業用アセトンには微量の不純物を含んでいるため、DDNP とアセトンとの反応は複雑になる。

不純アセトン中に DDNP を溶解する際には、不純物と DDNP とは速かに反応し、黒褐色の粘結性物質を生じ、銅イオン存在下では、この反応は促進され、DDNP は窒素量を減じて分解し、遂には非爆発性となる。

アセトンと DDNP とを反応させて得られる生成物を熱分析を行ない、熱的な反応性を調べた。

アセトンと DDNP の反応は光によつて促進され、不純物が存在する場合には、反応速度が大きくなる。

アセトンの光分解生成物をガスクロマトグラフ、赤外線吸収スペクトルによつて分析し、アルデヒド基、メチルアルコールを検出した。不純アセトン中には、共軛二重結合を有する物質が存在することから、DDNP のジアゾ基とカップリング反応を行なうことを示唆した。

2. 実 験

2.1 試 料

(1) DDNP

前報まで用いたと同一の試料を用いた。窒素量は、26.60%であつた。

(2) アセトン

工業用アセトンのロットの異なるもの、及び JIS の試薬 1 級アセトンを使用した。

純アセトンは、試薬 1 級のアセトンを蒸溜して精製したものである。不純アセトンは、工業用アセトンの中から、特に薄黄色に着色したものを選んで、不純アセトンとした。

(3) そ の 他

メチルアルコール、醋酸、蟻酸等は、いずれも、JIS 試薬 1 級品を使用した。

2.2 実験方法及び装置

(1) DDNP 溶液中に於ける銅の溶解

甘汞電極を基準として、直径 1.2mmφ の銅線を他方の極として、アセトン溶液中、及び、DDNP、10mg を 50ml のアセトンに溶解した溶液の電位差を、島津製作所製ポテンシオメーターによつて測定した。この溶液に、メチルアルコール、醋酸を夫々 1~4ml 添加したときの影響を調べた。

工業用不純アセトンと、純アセトンを 25ml とりこれに 25mg の DDNP を夫々溶解し、所定重量の銅板をこれらの溶液中に浸漬し、暗所及び室内散乱光にあてたときの銅板の重量減少を測定した。

(2) DDNP—アセトン—銅との反応

JIS 試薬 1 級アセトンに DDNP を溶解させた溶液を 2 つ用意し、一方の溶液中に銅板を浸漬し、他方はそのままの状態であつた暗所に貯蔵したのち、真空乾燥器中で 40°C の温度でアセトンを蒸発し去つたのち、DDNP と元素分析を行なつて窒素量の変化を求めた。また、窒素ガス採取法によつて、熱分解によつて発生する窒素ガスを定量した。同様な実験を、純アセトンと不純アセトンについて行ない、DDNP の窒素量と熱的な性質を調べた。

(3) アセトンと DDNP の反応

純アセトン、不純アセトンに、夫々 DDNP を溶解し（飽和）暗所と室内散乱光のあたる場所に 10 日間貯蔵したのち、アセトンを蒸発せしめて DDNP を採取し、各々の試料について窒素量を測定した。また X 線分析を行なつて、反応生成物を調べた。熱的な性質を示差分析、及び窒素ガス採取法によつて調べた。

(4) 不純アセトンと DDNP の反応

不純アセトンを蒸溜し、蒸溜残渣を純アセトンに加えたアセトンに DDNP を溶解した溶液と、蒸発残渣を加えない純アセトンに DDNP を溶解した 2 種類の溶液を 2 日間暗所に貯蔵したのち、アセトンを蒸発して得られる DDNP の窒素量を定量し、示差熱分析、窒素ガス採取法によつて、熱的な反応性を調べた。

(5) アセトンの光分解生成物と DDNP の反応

純アセトンを 3,000Å 以下の波長の光を発生する紫外線発生装置に入れて、60 時間照射して得られるアセトンに DDNP を溶解させ、一昼夜放置したのちアセトンを蒸発し去り、得られた DDNP の窒素量、熱的な性質を調べた。また、純アセトンを 7 日間、直射日光（11 月）に露光して得られたアセトンに DDNP を溶解し、3 日間室内散乱光のもとに放置したのちアセトンを蒸発して DDNP を得、前記したと同様に DDNP の諸特性を調べた。

(6) アセトン中の不純物の分析

使用したアセトン中に含まれる不純物を分析した。アルデヒドの検出は、アンモニア性硝酸銀を用いて暗所に 30 分放置したのち褐色に変化するかどうかを検し、アルコール類は、過マンガン酸カリの溶液が帯褐色化することによつて確認した。島津製作所製ガスクロマトグラフ、GC-1A 型により、カラム充填剤に DOP を使用して 100°C の温度で不純物の定性を行なつた。アセトンの光分解生成物、不純アセトンを蒸発して得られる残渣を、赤外線吸収スペクトルによつて分析した。

3. 実験結果並びに考察

3.1 DDNP とアセトンの反応に及ぼす銅の影響

DDNP をアセトンに溶解した溶液に、銅片を加え

るとアセトンは直ちに酸臭を発してくる。また、DDNP は直ちに、黒化し、黒褐色の沈澱を生成する。銅片の作用を検討するため、甘汞電極を基準として銅片を一方の極として、アセトン及び DDNP 溶液の電位差を求めた。

測定結果はいずれも、甘汞電極に対して負であり、したがって水素電極に対して常に電位は負である。一例を、Fig. 1 に示すが、アセトンの場合、甘汞に対して $-0.34V$ であつて、水素に対しては、 $(-0.34) + (-0.28) = -0.62(V)$ である。

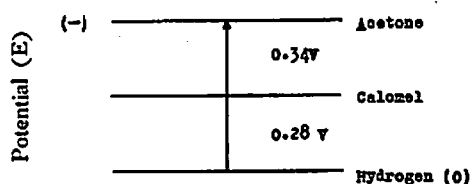


Fig. 1 One example of the electrical potential of acetone

また、自由エネルギーの変化 (ΔG) は

$$\Delta G = n \times F \times \frac{E}{4.18} \quad (1)$$

但し、 n : 当量、 F : ファラデーの当量

E : 起電力

によつて求められ、電位差 E が大きいことは、それだけ ΔG が大きいことを示すので、反応性は電位差 E に比例して大きくなる。

アセトンに DDNP を溶解した溶液の電位差の変化を Table 1 に示す。自由エネルギーは、 $Cu \rightarrow Cu^{++}$ の反応が行なわれると仮定して、 $n=2$ として計算した。

Table 1 Free energies of DDNP-Acetone solution

| Conc. of DDNP (g/100 acetone) | Electric potential (V) | Free energy ΔG (kcal/mol) |
|-------------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| 0 | -0.62 | -28.62 |
| 14.3 | -0.47 | -21.70 |
| 28.6 | -0.45 | -20.77 |
| 42.9 | -0.43 | -19.85 |

この結果では、銅-アセトン溶液の自由エネルギーが最大であつて、DDNP の添加量が増すにつれて、自由エネルギーの変化は減少する。したがつて、銅はアセトン溶液中において、 Cu と Cu^{++} の平衡定数は大きく、 Cu^{++} の活量係数が大きいことがわかる。

DDNP を添加することによつて、 Cu^{++} の活量係数は次第に小さくなることから、 Cu^{++} の作用はアセト

ンによつて促進される可能性が大きい。

実験に使用したアセトンは、JIS 試薬 1 級であるが、同じ試薬 1 級アセトンを使用する場合にも僅かに電位差が異つてくる。また、DDNP を添加した場合に、直ちに黒色粘結状の物質を生成する不純アセトンの電位差は、 $-0.82V$ であつて、この値は他のものに比較して大きく、電位差の面からみると DDNP と反応性に富んだアセトンは、 Cu^{++} の活性係数を大きくすることが明らかになつた。

アセトンの製造中には、メチルアルコールや醋酸等が不純物として存在することが考えられるので、DDNP のアセトン溶液に、JIS 試薬 1 級のメチルアルコールと醋酸とを夫々添加して、電位差を測定した。結果を Table 2 に示す。

Table 2 Electric potentials of the DDNP-acetone solutions added to methyl alcohol or acetic acid. Concentration of the solution; 20mg DDNP/100ml-acetone (Unit: Volts)

| Additional volume (ml/100ml) | Methyl alcohol | Acetic acid |
|------------------------------|----------------|-------------|
| 0 | -0.220 | -0.220 |
| 1 | -0.210 | -0.160 |
| 2 | -0.180 | -0.120 |
| 3 | -0.165 | -0.110 |
| 4 | -0.145 | -0.110 |

この結果、メチルアルコールや醋酸は、むしろアセトン単独に比較すると電位差的には銅の活性を低下させる傾向があり、仮りに、アセトン中に、メチルアルコールや醋酸を生成したとしても、DDNP との反応性を促進する傾向はないと考えられる。

DDNP を溶解するアセトンによつて、その電位差が相異なるので、DDNP を溶解したとき黒化する工業用の不純アセトンと試薬 1 級アセトンを、蒸溜して精製した純アセトン 100ml に、DDNP を夫々 100 mg 溶解して、これに厚さ 0.30mm の銅板を浸漬して、2 日間室内散乱光にあてて、銅板をとり出し重量の減少率を測定した。この結果を Table 3 に示す。この結果から明らかのように、不純アセトンと銅との反応は純アセトンに比較すると極めて大きい。

Table 3 の反応率は、減少量を初期の銅板重量で割つて算出した百分率である。次に暗所に貯蔵したときの日数変化と銅板の反応率を求めた結果を Table 4 に示す。

Table 4 から明らかなように、不純アセトンは初期

Table 3 Weight loss of the copper plate in the DDNP-aceton solution

Stored in Room
Concentration of the solution:
100mgDDNP/100ml acetone

| Aceton | Weight of Copper Plate | | Weight loss (mg) | Reaction ratio (%) |
|--------------|------------------------|--------------|------------------|--------------------|
| | Initial | After 2 days | | |
| Pure acetone | 952.9mg | 938.9mg | 14.0 | 1.5 |
| Poor acetone | 936.1mg | 934.0mg | 2.1 | 0.22 |

Table 4 Weight loss of the copper plate in the DDNP (100mg)—Acetone (100ml) solution stored in dark room

| Time stored (days) | Poor acetone solution | | Pure acetone solution | |
|--------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|
| | Weight of Cu Plate (mg) | Reaction ratio (%) | Weight of Cu Plate (mg) | Reaction ratio (%) |
| 0 | 943.3 | 0 | 934.1 | 0 |
| 1 | 941.1 | 0.23 | 933.7 | 0.04 |
| 2 | 940.2 | 0.33 | 932.9 | 0.13 |
| 4 | 940.2 | 0.33 | 923.4 | 0.18 |
| 5 | 940.0 | 0.35 | 932.4 | 0.18 |
| 7 | 939.8 | 0.37 | 930.6 | 0.37 |
| 9 | 939.9 | 0.36 | 929.4 | 0.50 |

に於いて銅の減少量は純アセトンに比較すると大きいが一週間経過する場合には反応率に殆ど差は認められず純アセトンの方が、徐々に反応速度が大きくなる傾向を示す。Table 3 と比較すると、銅の溶液は光によって促進されることがわかり、アセトン溶液中における銅の反応は、アセトン中に含まれるメチルアルコールや、醋酸以外の不純物や光によって促進されることが明らかになった。

3.2 銅と反応した DDNP の熱的性

銅の存在によって DDNP の分解が促進されると考えられるので、DDNP アセトン溶液に銅板を浸漬して数日間放置したのち、アセトンを蒸発し去り残りの DDNP の窒素量を定量した。この結果を Table 5 に示す。

このように、銅板がある場合には、DDNP の窒素量は大巾に減少する。窒素ガス採取法によって上記試料を熱分解する際に発生する窒素ガスを定量した結果を Fig. 2 に示す。

DDNP—アセトン溶液に銅を加えると、DDNP が急速に分解して、熱的な性質も劣化して殆ど爆発性を

Table 5 Effect of copper plate on the decomposition of DDNP dissolved in acetone

stored in dark room for 3 days
Concentration of the solution:
100mg DDNP/100ml acetone

| Copper plate | Nitrogen content of DDNP (%) |
|--------------|------------------------------|
| None | 26.06 |
| Copper plate | 10.76 |

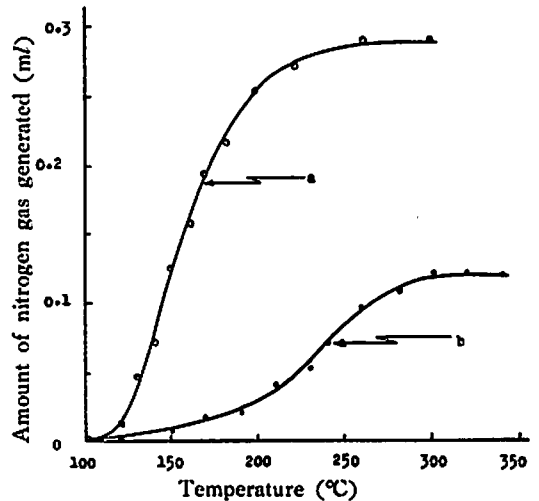


Fig. 2 Thermal decompositions of the diazodinitrophenols obtained from the acetone solution

Sample weight: 3.12mg, Heating rate: 5°C/min.
a: None copper plate in the solution
b: Copper plate in the solution

失つてくる。既に報告したように、熱分解や光分解によって DDNP が非爆発性になるときの窒素量は、含有される窒素量のほぼ 50% であるから、この分解では、ジアゾ基だけでなく、ニトロ基も切断されているものと推論される。

アセトンの種類を変えて実験した結果を Table 6 に示す。この実験は、不純アセトン、純アセトンに、夫々 DDNP を溶解して、室内に14日貯蔵したのち、アセトンを蒸発し去り、得られた DDNP の窒素量を測定したものである。

この結果と、Table 5 とを比較すると、光の影響によって DDNP の分解が促進される傾向を示す。銅板があると特に分解が加速される。

純アセトンと不純アセトンとは、不純アセトンの窒素量の減少が特に銅板のない場合には大きいですが、銅板があれば殆ど差はなく、DDNP の窒素量は大巾に

Table 6 Decomposition of DDNP dissolved in acetone stored in ordinal room for 14 days. Concentration of the solution: 100mg DDNP/100ml acetone

| Acetone | Nitrogen contents of DDNP | |
|--------------|---------------------------|--------------|
| | Non copper plate | Copper plate |
| Pure acetone | 21.36% | 7.69% |
| Poor acetone | 18.30 " | 7.30 " |

減少する。

3.3 DDNP とアセトンの反応

アセトン種類によって DDNP の分解性に差のあることが判つたので、DDNP を純アセトンと不純アセトンに溶解して、室内に3日間放置したのち、アセトンを蒸発し去り採取した DDNP を X線分析を行なつた結果をに示す。

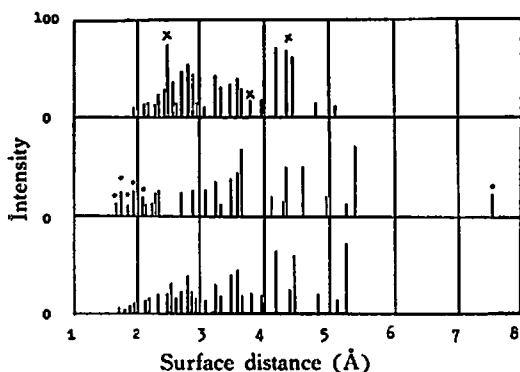


Fig. 3 X-ray diffractions of the diazodinitrophenols obtained from the acetone solution

- A: Single diazodinitrophenol
- B: Diazodinitrophenol from the poor acetone solution
- C: Diazodinitrophenol from the pure acetone solution

この結果から明らかなように、DDNP—不純アセトン溶液から得られる試料はかなり崩壊していることが判る。純アセトンから得られる試料は殆んど DDNP 単独と類似した回折線を示す。Fig. 3 の×印は、不純アセトンから得られる DDNP には認められないもので、●印は不純アセトンから得られる DDNP だけに認められるものである。ガイガー型の X線分析の精度から考えると、不純アセトンから得られる DDNP 中には、DDNP 以外の物質が 5~10% 程度は含まれていると考えられる。

このように溶解させるアセトンの差によつて分解生成物に差のあることから、アセトンについて吟味する必要がある。

純アセトン、不純アセトンに DDNP を溶解させ、暗所及び、室内に放置したのちアセトンを蒸発し去り残渣の窒素量を測定した結果の一例を Table 7 に示す。

Table 7 Decomposition of the DDNP dissolved in acetone Concentration of the solution: 10g DDNP/1l. acetone

| Acetone | Stored condition and time (days) | Nitrogen contents of DDNP (%) |
|--------------|----------------------------------|-------------------------------|
| Single DDNP | Dark room, 3days | 25.94 |
| Pure acetone | " | 25.50 |
| " | Darkroom, 10days | 25.42 |
| " | Ordinal room, 3days | 20.02 |
| Poor acetone | Dark room, 10days | 12.82 |

このように、純アセトンを用いるときには、DDNP の窒素量は僅かではあるが、不純アセトン中では暗所に貯蔵する場合にも、12.82% となる。室内に設置する場合には、散乱光によつて DDNP が光分解を受ける。このことから、不純アセトン中には DDNP の分解を異常に促進する物質が含まれていることが判る。

示差熱分析によつて熱的な反応性を調べると Fig. 4 のようになり、純アセトン中に 3~10 日間暗所に放置しても爆発性に影響なく、10日間室内に放置したのも発火点は殆んど変わらない。

不純アセトンでは、DDNP の爆発性はなくなり、10日間暗所に貯蔵する場合には非爆発性となる。したがつて、このような不純アセトンを DDNP を再結晶するときの溶媒として使用したり、点火薬用の溶媒として用いるときには性能の低下をきたすことがあり得る。

窒素ガス採取法によつて、炭酸ガス気流中で DDNP を熱分解して窒素ガスの発生量を調べた結果を、Fig. 5 に示す。

不純アセトンから得られる DDNP の熱分解によつて発生する窒素ガスの量も非常に少なく、分解速度も遅い。室内に放置する場合には、アセトン溶液中で DDNP が光分解しているため、DDNP 単独に比較して分解速度が小さくなる。ともあれ、不純アセトンを使用するときには、光作用の影響を除外しても DDNP は分解する。

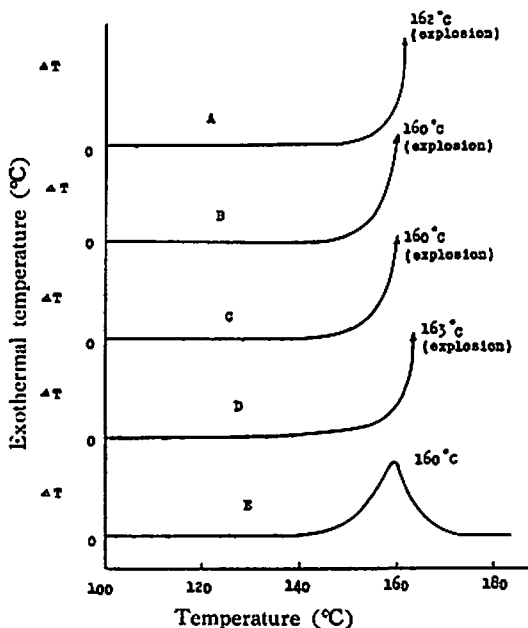


Fig. 4 DTA. curves of the diazodinitrophenols obtained from the acetone solutions

Sample weight: 30mg. Heating rate: 5°C/min. Difference material: α -Al₂O₃

- A : Single DDNP
- B : DDNP-pure acetone, stored in ordinal room for 3 days
- C : DDNP-pure acetone, stored in dark room for 10 days
- D : DDNP-pure acetone, stored in ordinal room for 10 days
- E : DDNP-poor acetone, "

3. 4 不純アセトンと DDNP の反応

不純アセトンは光の影響がない場合にも、DDNP と反応するので、純アセトンと DDNP との反応とは異なった反応が不純物によっておこされるものと考えられる。

このため、不純アセトンを蒸溜して得られるアセトンと、蒸溜残渣を用いて DDNP との反応性を調べた。

不純アセトンを 55°C の温度で蒸溜すると、残渣として褐色の油臭の物質が得られる。不純アセトンを蒸溜して得られる蒸溜アセトンと、得られた蒸溜残渣を純アセトンに 2% 添加したアセトンに DDNP を溶解させて、前記したと同様にアセトンを蒸発させて、DDNP を採取し、窒素量を測定した。この結果を Table 8 に示す。

この結果から明らかなように、蒸溜したアセトン中に溶解した DDNP の窒素量の減少がわずかであるのに対して、蒸溜残渣を添加した純アセトンに溶解した

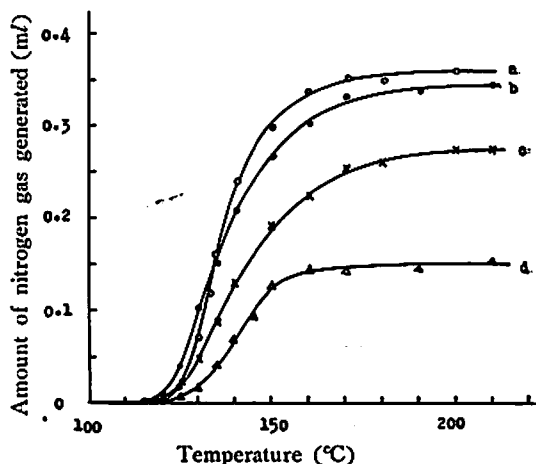


Fig. 5 Thermal decomposition of the diazodinitrophenols obtained from the acetone solution

Sample weight: 3.26~3.50mg
Heating rate: 10°C/min.
Flow rate of CO₂ gas: 6~7ml/min

- a : Single DDNP
- b : DDNP-pure acetone, stored in dark room for 10 days
- c : DDNP-pure acetone, stored in ordinal room for 3 days
- d : DDNP-poor acetone, stored in dark room for 10 days

Table 8 Effect of the impurity in the acetone on the decomposition of DDNP

stored in dark room for 2 days

Concentration of the solution:
100mg DDNP/100ml acetone

| Acetone | Nitrogen contents of DDNP (%) |
|---------------------------------|-------------------------------|
| Distilled acetone | 25.32 |
| Pure acetone+Distilled residual | 15.20 |

DDNP の窒素量は大中に減少する。

示差熱分析、窒素ガス採取法によって DDNP の熱的な性質を調べた結果を Fig. 6, 7 に示す。

DTA 曲線から明らかなように、蒸溜アセトンに溶解した DDNP は 140°C より発熱を開始し、160°C で爆発するが、蒸溜残渣を添加した純アセトンに溶解した DDNP は非爆発性である。Fig. 7 から明らかなように、不純アセトンの蒸溜残渣を添加したアセトン溶液中に溶解した DDNP は、窒素ガスの発生量も少なく、その速度も小さい。

以上の結果を総合すると、アセトン中の不純物によ

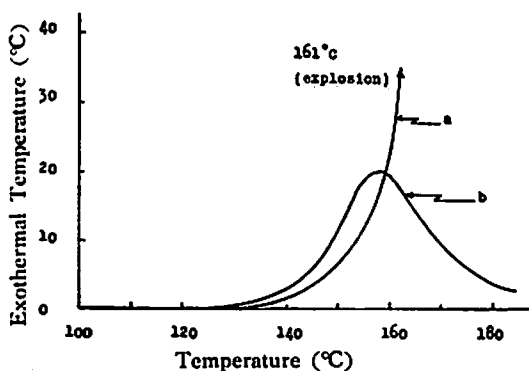


Fig. 6 DTA. curves of the diazodinitrophenols obtained from the acetone solutions

Sample weight: 30mg, Heating rate: 5°C/min

acetone

a : Distilled acetone

b : Distilled acetone + Distilled residue

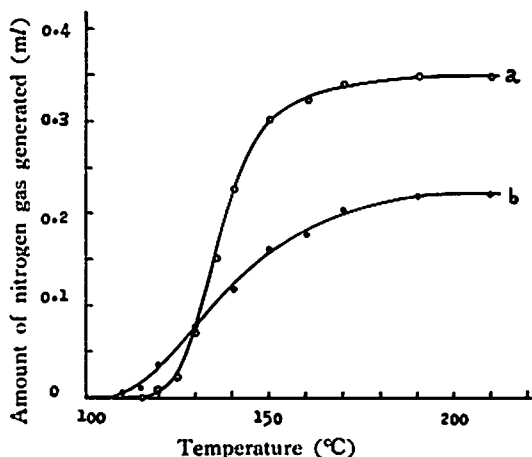


Fig. 7 Thermal decomposition of the diazodinitrophenols obtained from acetone solution

Sample weight: 3.2~3.3mg

Heating rate: 10°C/min

Flow rate of CO₂ gas: 6~7 ml/min

acetone

a : Distilled acetone

b : Distilled acetone + Distilled residue

つて DDNP の分解は促進され、DDNP は次第に窒素量を減じて非爆発性物質に変化する。この不純物はアセトンを蒸溜することによって除去され、蒸溜残渣中に DDNP と反応し易い物質が含まれていることが明らかになった。

3, 5 アセトンの光分解生成物と DDNP の反応

DDNP とアセトンの反応は、光を照射することによって促進される傾向を示す。蒸溜精製した純アセト

ンを、3,000Å 以下の波長の光を発生する紫外線発生装置に入れて、60 時間放置して得られたアセトンに DDNP を溶解し、一昼夜放置したのち、アセトンを蒸発し去って得られた DDNP の窒素量を測定すると 24.68% であった。

この DDNP を熱分解して、発生する窒素ガスを定量した結果を Fig. 8 に示す。結果から明らかなように未照射の DDNP と殆んど変わらない熱分解曲線を示す。

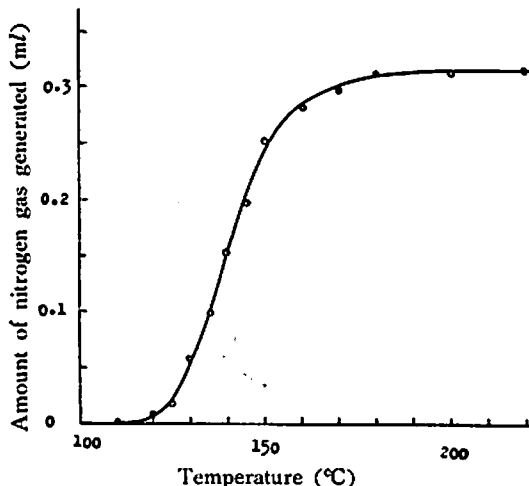


Fig. 8 Thermal decomposition of the diazodinitrophenol obtained from the acetone irradiated to the ultra-violet light.

stored in dark room for a day

Sample weight: 3.26mg. Heating rate:

10°C/min.

Flow rate of CO₂ gas: 6~7 ml/min.

紫外線を照射したアセトンに DDNP を溶解するときには、溶液は褐色であるが、不純アセトンに紫外線を照射して、これに DDNP を溶解する場合には、2~3 時間で黒褐色になる。

このことから、アセトンの光分解生成物と DDNP とが反応するものでなく、アセトン中に最初から含まれる不純物によって DDNP が分解するものである。

この点を更に確認するために、純アセトンを 7 日間直射日光 (11 月) に露光し、これに DDNP を溶解して、2 日間暗所に放置したのち、アセトンを、蒸発して得られる DDNP を示差熱分析を行なって熱的な性質を調べた。この結果を Fig. 9 に示す。結果から明らかなように、DDNP 自体は爆発性を有する。

このように、アセトンの光分解生成物が、DDNP の分解を促進することは少ない。この実験では、アセトンの日光照射は、11 月の比較的弱い光で一週間であ

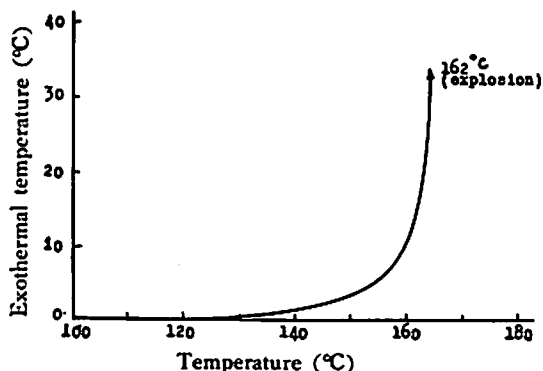


Fig. 9 DTA. curve of the diazodinitrophenol obtained from the acetone exposed to sunlight for 7 days

Sample weight: 30mg, Heating rate: 5°C/min.

つたが、強力な光を長時間、照射するときには、若干異なつた結果も予想される。

3. 6 アセトン中の不純物

アセトンのロットによつて DDNP との反応性が相異なるので、前記した実験に使用した純アセトンと不純アセトン、及び工業用アセトンを選んで、種々な分析を試みた。

アセトン中には還元性物質が含有されると考えられるので、定性分析によつてアルデヒド基と、還元性の基を調べた。アルデヒド基の検出は、アンモニヤ性硝酸銀をアセトンに加えて、暗所に30分間放置したのち、褐色に変化するかどうかを確かめた。アルコール類の還元性の基は、過マンガン酸カリ溶液が褐色に変化することから調べた。この結果を Table 9 に示す。

Table 9 の+は、夫々の基が検出されたことを示

Table 9 The analysis of the impurities contained in acetone

| Acetone | -CHO | Reductive radical | Color of the products reacted with DDNP |
|--|-------|-------------------|---|
| Pure Acetone | - | - | Yellowish brown |
| Pure acetone irradiated to U. V. light for 60Hr. | + + + | + + | " |
| Poor acetone | + + + | + | Dark brown |
| Distillated poor acetone | - | - | Yellowish brown |
| Industrial acetone | + | + | Dark brown |
| Distillated industrial acetone | - | - | Yellowish brown |

し、その数は変色の強さを示す。-は、検出されなかつたものである。

工業用アセトン、不純アセトン中には、アルデヒド及び還元性物質が含有されている。純アセトンを60時間紫外線に照射するときには、アルデヒドも還元性物質も生成するが、今迄の実験から明かなように、こうした生成物は、DDNP とは見掛上反応しない。

ガスクロマトグラフによつて、アルデヒド及び還元性物質の定性分析を行なつた所、アルデヒドは主にホルムアルデヒドで、還元性物質はメチルアルコールが主である。即ち、ホルムアルデヒドやメチルアルコール等の不純物は、既にのべたように DDNP とは反応しにくく、これ以外の不純物によつて DDNP の分解が促進されるものである。

赤外線吸収スペクトル分析によつて、純アセトン、不純アセトン、不純アセトンを蒸溜して精製した際に得られる蒸溜残渣を分析した。この結果を Fig. 10 に

示す。

Fig. 10 から明らかなように、純アセトンと不純アセトンとの間には全く差は認められず、不純アセトン中に特別な結合があるかどうかは不明である。しかし、赤外線吸収スペクトル分析の精度は、不純物の種類によつては、含有量が数%以上であるので、不純アセトン中に含まれる不純物は、これよりもはるかに少量であることが推測される。

不純アセトンの蒸溜残渣を分析したものがCであるが、この中には、2.8~2.9 μ の吸収は、-OH と、3.4~3.5 μ の吸収は -CH₂、6.3~6.4 μ の吸収は共軛二重結合を有する C=C が夫々認められ、芳香族環は認められていない。

この物質が単一物質であるかどうかの判断は分子量の測定や元素分析など多くの検討を行なわなくてはならないが、不飽和の二重結合が存在することは、DDNP のジアゾ基と反応して定性的な実験で得られた黒

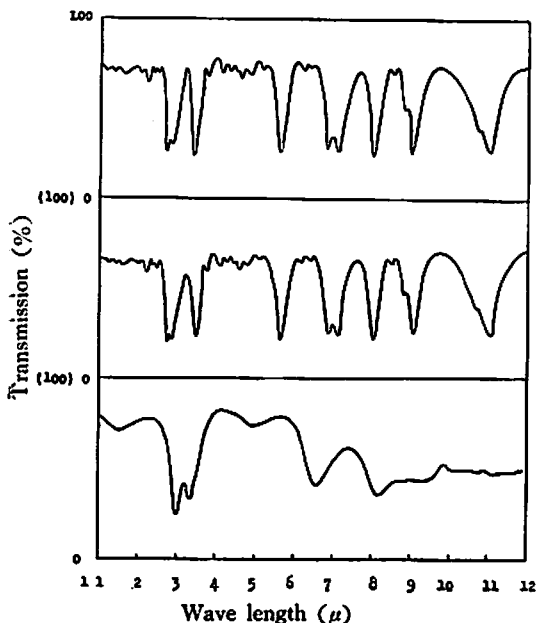


Fig. 10 Infra-red spectra of the acetone
 a : Pure acetone b : Poor acetone
 c : Distillated from the poor acetone

変化の現象をおこすものと思われる。

種々の溶剤中に DDNP を加えて、室内散乱光にあてて、色調の変化から DDNP との反応性を検討すると、メチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコールは溶液が黄褐色で DDNP は分解しない。

メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンでは黒色化する。そして、アセトンに比較して DDNP との反応性が大きいようである。*n*-ヘキサンには DDNP は溶解しないが、シクロヘキサンでは、黒褐色化し、また、ベンゼン、トルエン、キシレン等の溶剤に溶解させると、DDNP は赤橙色に変化することからカップリング反応が考えられる。

4. 総括

DDNP とアセトンの反応について、実際の製造条件を加味して検討を加えた。工業用アセトンの中にはホルムアルデヒドやメチルアルコール等が含まれるがこれらは、DDNP と反応しない。アセトンに紫外線を照射するときにも、こうしたアルデヒドやアルコールを生成する。

DDNP のアセトン溶液中に銅片を加えると DDNP の分解が促進される。アセトン溶液中に銅を浸漬して甘汞電極を標準にして起電力を測定し、 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++}$ の自由エネルギーを求めると、アセトン中で自由エネルギーは極大となり、DDNP を添加すると活量係数は小さくなる。僅かに帯黄色化したアセトンでは、自由

エネルギーは非常に大きくなり、アセトン中に含まれる不純物によって銅イオンへの解離が促進される。

銅の存在によってアセトンに溶解した DDNP の分解は促進され、不純アセトンでは DDNP を溶解して 3 日間も放置するときには、DDNP の窒素量は 10% 程度低下する。

火薬類の製造容器には、軟質材料であるという理由から、銅及び銅合金が主に用いられているが、これは衝撃や摩擦に対する配慮と思われるが、こうした化学的な反応性についても、十分に検討して対策を講ずる必要がある。

DDNP の分解は、主としてアセトンの差によって決定されるが、アセトン中に含まれる不純物としてはホルムアルデヒド、メチルアルコールのほかに、不純アセトンを蒸留して得られる残渣中には、水酸基、フェニール基、共軛二重結合を有する炭素の結合が見られることから、不飽和の脂肪族が存在すると見做される。DDNP と反応性を有するものは、こうした脂肪族であることが推論できる。

アセトンを光照射したときに生成するアルデヒド、アルコール類は DDNP の分解を助長する作用は認められない。

以上のことから、本報の結果を要約すると、DDNP とアセトンとは反応性を示し、DDNP は窒素量を減じて漸次非爆発性物質に変化してゆく。アセトン中に含まれる不純物によって DDNP の分解は促進されるが、特に帯黄色化した工業用アセトンではこの傾向が著しい。したがって、こうした不純アセトンを使用して DDNP を再結晶したり、点火薬液として使用するときには蒸留精製する必要がある。不純アセトンを蒸留すれば、DDNP と反応する不純物は除去できる。

DDNP とアセトンの反応は光によっても促進されかつまた、銅等の金属存在する場合には DDNP の劣化が著しく、DDNP 溶液を扱う場合には容器材質などについて考慮する必要がある。

アセトン中の不純物は、不純アセトンを蒸留するとき残渣として褐色を呈した樹脂状物質が得られるが、赤外線吸収スペクトルで分析した結果では、環状物質は認められず、共軛二重結合を有する脂肪族と推定される。

DDNP は、この残渣とは速かに反応する。DDNP は、芳香族系の物質とはカップリング反応を行なう。ケトン類に対する反応性は、分子量が増すにつれて促進する傾向を示す。アセトンの光分解によって生成するアルデヒドやメチルアルコール類と DDNP は室温では反応しない。以上の結果から、DDNP に対する溶剤の選定や実用上留意すべき事項が指摘でき

る。

追記、本研究を行なうにあたり指導を賜った、九州工大、吉田、長田教授旭化成火薬技術部長、東島氏、雷管工場長、大久保氏、研究課長、鈴木氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) R. H. Linnell and W. A. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 18, 1097 (1950)
- 2) A. F. Trotman-Dickenson and E. W. Steacie, J. Chem. Phys., 73, 3986 (1951)

Behaviours of Primary Explosives IX “Decomposition of Diazodinitrophenol in Acetone”

Kazumoto Yamamoto*

Decomposition of diazodinitrophenol was investigated in acetone. When diazodinitrophenol is dissolved in acetone and exposes to light, diazodinitrophenol is caused to react with acetone.

In the case of acetone of inferior quality, impurities contained in it serves to accelerate decomposition of diazodinitrophenol. Copper ions in its acetone solution also accelerate the decomposition rate of diazodinitrophenol.

The residue obtained by distilling acetone of inferior quality assumes yellow color, and is recognized to belong to fatty acid and possess conjugated double bond, $-\text{CH}_2$, $-\text{OH}$ radicals.

On photolysis, pure acetone affords formaldehyde, methyl alcohol, and the like, which all failed to react with diazodinitrophenol.

However they undergo coupling reaction with aromatic compounds, and quickly react with ketones of large molecular weights.

Photolysis of acetone of inferior quality results in the formation of such organic acids as formic acetic or oxalic acid. These acids cannot directly react with diazodinitrophenol.

(*Research Laboratory for the Department of Explosive, Asahi Chem. Ind. Co. Ltd., Tokyo, Japan)

発破震動による震害

名 和 小 太 郎*

1. 序 論

自然地震のつよさを構造物のそれによる破壊程度と関係づけたものに、さまざまな震度階がある。しかし、発破震動に対しては、この種の震度階が利用でき

ないのではないかという疑問が、これ迄、若干の発破技術者によつて提出されてきた。Morris¹⁾, Fish²⁾, Leet³⁾などがこうした意見をのべている。しかし、これらの疑問は、いずれも単なる憶測にとどまり、確実な形をもつものではなかつた。こうした問題にこたえるために、一連の実験が実施された。実験の内容は次

昭和39年10月27日受理

* 旭化成工業技術研究所 (現坂ノ市工場)