

ニトログアニジン及びニトロ尿素の水溶液のポーラログラフによる安定性の検討並びに分析への応用

(昭和29年10月18日受理)

難波桂芳・鈴木杏一

(東京大学工学部火薬学教室)

I. 緒言

現在火薬類の基剤として用いられている爆発性化合物の内最も重要なものは NO_2 基を含むもの、すなわち $\text{O}-\text{NO}_2$ 化合物(硝酸エステル)、 $\text{C}-\text{NO}_2$ 化合物(ニトロ化合物)及び $\text{N}-\text{NO}_2$ 化合物(ニトラミン類)の三種である。この内 $\text{C}-\text{NO}_2$ 化合物、特に芳香族ニトロ化合物についてはそのポーラログラフによる研究が内外多くの人々によつて行われ、水銀滴下電極表面に於ける還元機構も詳細に検討されているが、これと類似した還元機構をもつと思われる $\text{N}-\text{NO}_2$ 化合物、すなわちニトラミン類のポーラログラフによる研究の報告は殆どない様に思う。 $\text{N}-\text{NO}_2$ 基が2箇以上あるとその還元機構が複雑になると思われるのでこの基を1箇持ち且つ水溶性であるニトログアニジン及びニトロ尿素についてその水溶液中のポーラログラフ的挙動を検討した。水素イオン濃度の変化に伴う半波電位及び限界電流値の変化の模様を調べたが複雑な結果を得た。その還元機構についても検討を行つているがその結果については別に報告する。ここにはこのポーラログラフをニトログアニジン及びニトロ尿素の水溶液の安定性を検討する手段として又分析方法として応用することについて研究した結果を報告する。

II. 実験方法

試料として使用したニトログアニジンは硝酸グアニジンに冷却した濃硫酸中に添加脱水してつくり、水により数回再結晶した無色針状結晶で融点 230° (分解), $\text{N}\%$ 53.85 (理論値 53.85) (Dumas 法)。

ニトロ尿素は冷却しつつ60%硝酸に尿素を加えて硝酸尿素をつくり、 0°C 以下でこれを濃硫酸によつて脱水してつくれた。これを水及びアセトンにより数回再結晶した後使用した。融点 155° (分解), $\text{N}\%$ 39.79 (理論値 40.00)

支持電解液としては次の緩衝溶液を用いた。

pH1~4.7: Walpole 緩衝液 (1N 塩酸+1N 醋酸ソーダ溶液)

5.2~8.0: Sørensen 緩衝液 (M/15 磷酸2水素カリウム溶液+M/15 磷酸1水素2ソーダ溶液)

8.0~9.0: 同上 (0.1N 塩酸+0.05M 硼砂溶液)

9.2~12.0: 同上 (0.1N 苛性ソーダ溶液+0.05M 硼砂溶液)

使用したポーラログラフ装置は柳本製作所製で検流計感度 1.49×10^{-8} Amp./mm. 使用分流量補正值 1: 95.7 であつた。

溶液中に溶存せる酸素は精製酸素ガスを流量 2~3 cc/sec で20分間通じて除去した。

III. ポーラログラム

水素イオン濃度の変化に伴いポーラログラムは図1及び図2に示すごとく複雑に変化する。(実験温度 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$)

ニトログアニジンの場合の a, b, c, d 及びニトロ尿素の場合の a, b, c 等は夫々還元機構を異にする波であつて、これ等の波の半波電位及び限界電流値の pH に

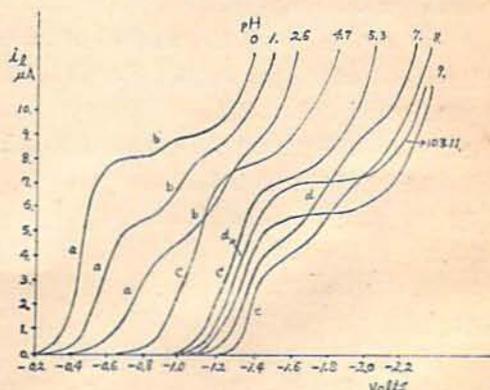


図1 ニトログアニジンのポーラログラム

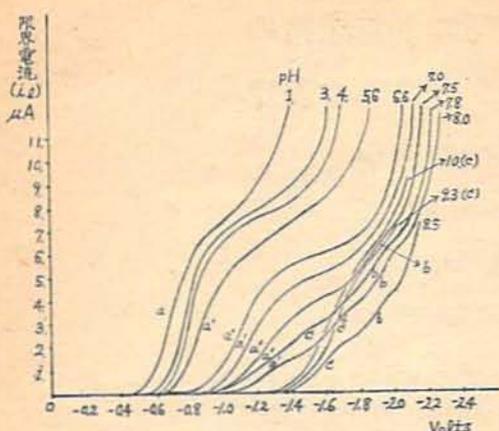


図2 ニトロ尿素のポーログラム

よる変化の模様を検討は別に報告する。

IV. 酸性及びアルカリ性溶液中 での分解現象

各種 pH の緩衝溶液中に試料を溶解させ温度を一定に保つて波高の経時変化からその溶液の安定性を検討した。波高すなわち限界電流値は被還元性物質の濃度を示すのであるから波高の経時変化を求めればその物質の液中における存在量の変化すなわち分解現象を直接追跡出来るはずである。

試料溶液を多量にいれた容器を一定温度の浴槽中につけたまま、溶存酸素を除去するため精製酸素を 2~3cc/sec の割合で連続して通じ、測定する各時間毎に必要な量だけ試料溶液を電解瓶に採取し、直ちにそのポーログラムをとった。測定温度は $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ であるが、試料は採取後直ちに 25°C にしてポーログラムをとったので分解させた温度と測定温度との差の影響は無視出来ると考えた。

ニトログアニジンの場合 pH1.5 及び 6.9 では 20°C においても 50°C においても波高の経時変化が認められなかったが、pH10.9 においては図3 (20°C) 及び図4 (50°C) の如くであった。

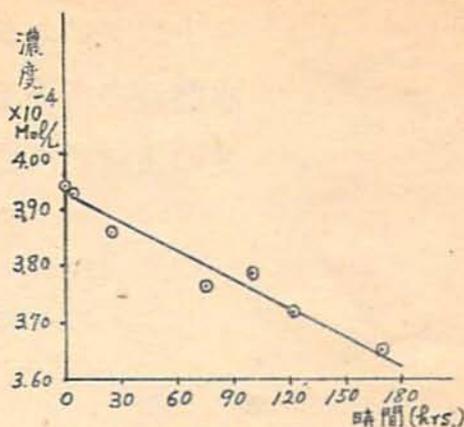
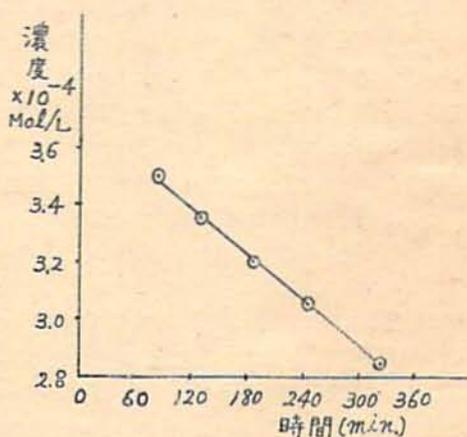
この結果から分解反応の次数とその反応速度恒数とを求めると経過時間と濃度とは直線関係にあるのでそれぞれ 0 次反応と見られ反応速度恒数 k は 20°C の場合には

$$k = 1.71 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot \text{h}^{-1}$$

50°C の場合には $k = 2.75 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot \text{min}^{-1}$

となる。

ニトロ尿素の場合には分解は可なり著しく、波高の経時変化を求めた結果は図5 (20°C) 及び図6 (その他

図3 ニトログアニジンの分解 (20°C)図4 ニトログアニジンの分解 (50°C)

の温度) の如くである。

この結果からニトロ尿素の分解反応の次数及び反応速度恒数を α 波 (図2) について求めると表1 (20°C) 及び表2 (その他の温度) の如くなる。

表1 ニトロ尿素の分解 (20°C)

pH	分解反応次数	分解反応速度恒数 k ($\text{mol/l} \cdot \text{h}^{-1}$)
1.5	分解せず	分解せず
3.3	0 次	1.93×10^{-6}
5.3	0.5 次	2.70×10^{-6}
7.2	1 次	6.57×10^{-4}
8.0	1.6 次	5.37×10^{-1}
9.9	1.7 次	2.30×10^{-1}

表2 ニトロ尿素の分解 (その他の温度)

pH	温度	分解反応次数	分解反応速度恒数 k ($\text{mol/l} \cdot \text{min}^{-1}$)
1.5	65°	0 次	9.36×10^{-7}
3.3	50°	1 次	1.08×10^{-2}

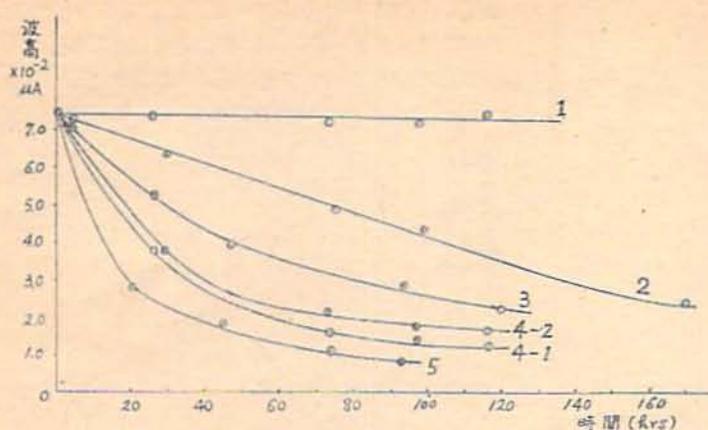


図5 ニトロ尿素の分解 (20°C)

1	pH 1.5	4-1	pH 8.0 (第1波)
2	3.3	4-2	8.0 (第2波)
3	5.3	5	9.9

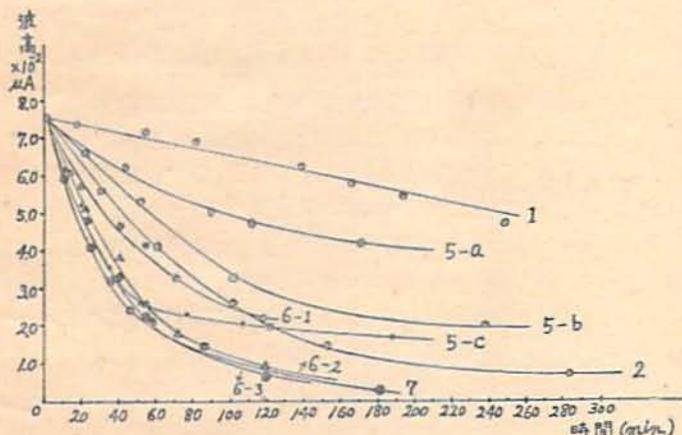


図6 ニトロ尿素の分解 (その他の温度)
(図が複雑になるので省略した曲線がある)

1	pH 1.5	60°C	6-1	pH 8.0 (第1波) 50°C
2	3.3	50°	6-2	8.0 (第2波) 50°
5-a	7.2	35°	6-3	8.0 (第3波) 50°
5-b	7.2	45°	7	9.9 50°
5-c	7.2	55°			

5.5	55°	1.2次	1.42×10^{-1}
	65°	1.4次	1.85
6.0	45°	2次	2.64
7.2	35°	1.5次	0.20
	45°	1.7次	1.83
	55°	2次	4.92×10
8.0	50°	2次	4.20×10
9.9	50°	2次	1.13×10^{-2}

b波及びc波については電極表面における還元に Kinetic current を含む現象が見出されている (別に

報告する) ので、反応次数は求めなかつた。

尚試料を 1N 及び 4.9N 塩酸中で夫々 90時間、20°C にいた場合も、又 0.1N 硫酸中で 6時間、100°C に加熱した場合にも波高変化は認められなかつた。

以上の結果からニトロ尿素は酸性溶液においては安定であるが pH が増加するにつれ、又温度が高くなるに従い、その分解は促進せられ、アルカリ性溶液においては特にその分解が顕著であることがわかつた。

V. 濃度と波高との関係

ニトログアニジンは安定性についての実験から水溶液中において安定であり、ことに酸性においては安定であることがわかつた。従つてニトログアニジンの分析にポーラログラフを利用する場合には溶液の pH を 7 以下にすれば問題はないと思われる。

pH 6.9 における濃度と波高との関係を求めた結果は図 7 の如くであつて、pH 6.9 においては 2 段波を示すが第 1 波と第 2 波との波高が等しいので前者のみを示した。

濃度 $1 \sim 10 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ の範囲では濃度と波高との間には直線関係が成立する。従つてニトログアニジンでは酸性で行えばポーラログラフをその分析法として利用することが出来る。

ニトロ尿素は水溶液中に於いて可成り不安定であるが pH 1~3, 常温においては安定である。pH 1.65 において濃度と波高との関係を求めた結果は図 8 の如くである。

濃度 $1 \sim 10 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ の範囲では直線関係が成立しポーラログラフを分析法として利用しうる。

ニトロ尿素は硝酸尿素の脱水によつてつくられるので粗製ニトロ尿素中には硝酸尿素の含まれるおそれがある。ニトロ尿素に硝酸尿素を種々の割合で混合し、そのポーラログラムを pH 2.5 で求めた。試料中の混

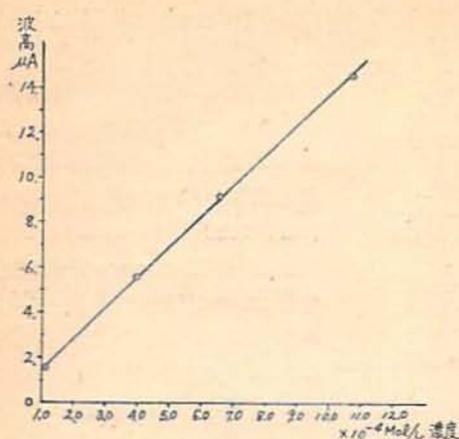


図7 ニトログアニジンの濃度と波高

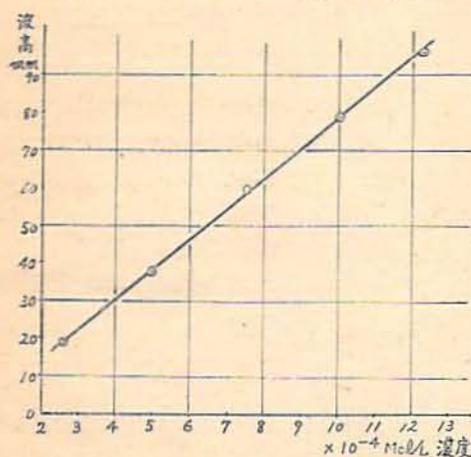


図8 ニトログアニジンの濃度と波高

割合と波高より求めた含有率は図9に示す如く誤差範囲内でよく一致した。

VI. 総括

ポーログラフを使用してニトログアニジン及びニトログアニジンの酸性及びアルカリ性溶液中における分解現

象を調べた所、ニトログアニジンは酸性溶液中では20°Cにおいても50°Cにおいても殆ど分解が認められなかったが、アルカリ性溶液中では僅かに分解を認めた。しかるにニトログアニジンは pH1~3, 特に強酸性溶

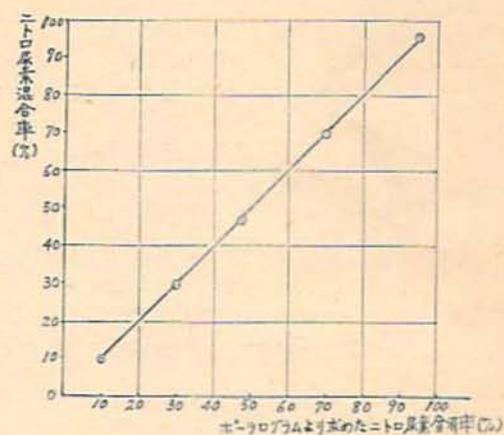


図9 ニトログアニジンとニトログアニジン混合物の分析

液中では安定であるが、pHが増加するにつれ、又温度が上昇するに従つてその分解は促進せられ、特にアルカリ性溶液中では極めて不安定である。両化合物の水溶液が安定なる pH 範囲、すなわちニトログアニジンでは pH1~7, ニトログアニジンは pH1~3 では濃度範囲 1~10 x 10⁻⁴ mol/l で濃度と波高との間に直線関係が成立し、ポーログラフをこれ等のものの分析法として利用することが出来る。

この実験について種々御教示御鞭達をいただいた京都大学農学部館勇教授、試料の分析につき便宜をはかっていたいただいた東京大学理学部島村修教授、種々御助力をいただいた火薬学教官山下忠孝氏、卒業研究として実験の一部を担当せられた田中智夫氏(昭和29年卒業)の諸氏に心から感謝申し上げる。

(この報告は昭和29年4月24日工業火薬協会春季研究発表会において発表した。)