

to know the existence of a rhombic unit which has the same burning characteristic as a external round unit as shown in Fig. 3, and this correspondence principle is effectively applied to filling the port area of the grain by the rhombic unit in place of the round.

The characteristics of grain configurations are discussed mainly in case of star and gear forms which are shown in Fig. 5 and 6 respectively. We find that L/r , $S/\pi r^2$ and $S'/\pi r^2$ are functions of w/r and n , where L is the length of burning line as shown by symbol b in Fig. 5, r the radius of the grain, S and S' the cross sectional area of the neutral burning part and that of the final grain fragment respectively, w the web

thickness, and n the number of the unit configurations in one cross section (for example in Fig. 5 the upper shows $n=6$ and the lower $n=4$).

The curves in Fig. 8, 9 and 10 show these relations, and we find in them that if the two different configurations have the same values of w/r and n , then their values of L/r , $S/\pi r^2$ and $S'/\pi r^2$ must be equal. This theory should be very usefully applied to designing.

The wave configuration, shown in Fig. 7, should be connected to the web end of the star form and it shows nearly neutral burning characteristic.

(Dainippon Celluloid Co. and Hosoya Fireworks Co.)

TNT に対する光の化学的作用

野村 羊 穂*・阿部 武 弘*

I. 緒 言

日光にさらされると、TNT が黄色をへて次第に褐色に着色していく事は古くからよく知られた事である。この TNT に対する日光の化学的作用は、TNT の不安定化の原因の一つとして研究されて来て居り、これに関して幾つかの報告もある。TNT を日光にさらすと、Kranz と Donat¹⁾ はピクリン酸とトリニトロベンゾイック酸が生ずると報告して居り、Schultz と Ganguly²⁾ は赤色物質である *o*-及び *p*-chinonoxim 誘導体が得られると報告している。一方、Lodati³⁾ は亜硝酸ガスが発生すると報告して居り、Mitra と Srinivasan⁴⁾ は、日光照射の結果 TNT より発生したガスを稀アルカリ溶液に導き、その溶液を調べた所、 NO_3^- の痕跡と明かな NO_2^- の存在が認められると冒つている。又、日光の照射を受けた TNT は、融点が低くなり⁵⁾、感度が高くなるが⁶⁾、猛度が低くなる⁷⁾ ことが認められている。

本実験では、固体の TNT 及び TNT のエチルアルコール溶液に、紫外線及び可視光線を与える日光の

代りに、可視光線と紫外線とを別々に照射して、これら光線が TNT の吸収スペクトルにどのような変化を与えるかを調べて見た。

II. 実 験

用いた TNT は市販の 2,4,6-トリニトロトルエンをメチルアルコールから 3 回再結して精製した、m.p. 82.5°C 。エチルアルコールは市販の特級品を金属ナトリウムで脱水後、分溜して精製した。

可視光線光源としてはタングステンスポットランプ (100V500W) を 80V で使用し、紫外線光源としてはマツダ超高压水銀ランプ SHLS-1002A 型を使用した。可視光線及び紫外線の照射の場合、夫々、マツダ色ガラスフィルター V-Y3A 及び UV-D2 を用いたので、可視光線としては約 $430\text{m}\mu$ 以上の光を、紫外線としては約 $300\sim 400\text{m}\mu$ の光線を照射したことになる。何れの場合も、光源装置から約 7cm 離れた所に試料を置いて照射した。ガラス容器から溶出するアルカリが TNT と赤色物質を作るので、可視光線或は紫外線照射に際して、TNT のエチルアルコール溶液は透明石英製容器に入れた。

溶液の吸収スペクトルは日立分光光度計 EPU-2

昭和35年3月22日受理

* 防衛大学校、横須賀市

型を用いて室温で測定した。吸収セルの厚さは 1cm。

Ⅲ. 結果及び考察

(1) TNT のエチルアルコール溶液に可視光線及び紫外線を照射した場合の吸収スペクトルの変化

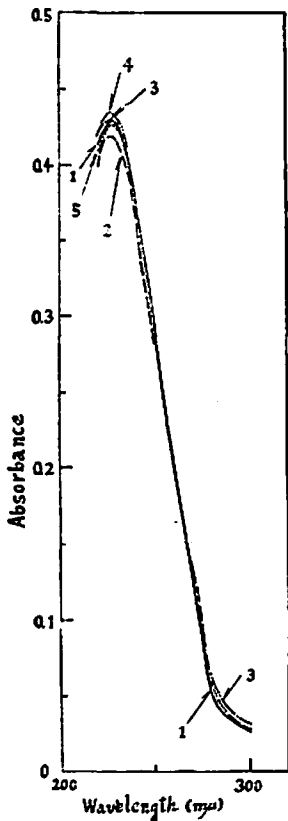


Fig. 1. The absorption spectra of the visible light (above $430m\mu$)-irradiated solution of TNT ($1.89 \times 10^{-5} \text{mol}$) in ethanol.

- 1) initial; 4) 6 hr.-irradiation;
2) 2 hr.-irradiation; 5) 8 hr.-irradiation.
3) 4 hr.-irradiation;

TNT の稀薄エチルアルコール溶液に可視光線 ($430 m\mu$ 以上) を照射した場合の吸収スペクトルの変化を示すと図 1 のようになる。図 1 で、可視光線を照射されても TNT の吸収スペクトルには殆ど変化が見られない。従つて、エチルアルコール溶液中の TNT は約 $430m\mu$ 以上の光線の照射によつては化学的变化を起さないと言うことが出来る。

TNT のエチルアルコール溶液に紫外線 ($300 \sim 400 m\mu$) を照射した場合の吸収スペクトルの変化は図 2 及び 3 である。図 2 では吸光度の大きい紫外波長領域での吸収スペクトルの変化を、図 3 では吸光度の小さい近紫外から可視部にかけての波長領域での吸収スペクトルの変化を見てみた。図 2 で、TNT の $227m\mu$

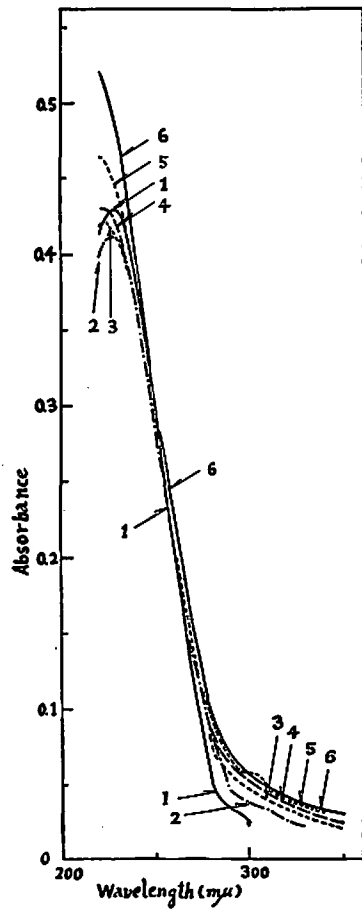


Fig. 2. The absorption spectra of the ultraviolet light ($300 \sim 400m\mu$)-irradiated solution of TNT ($1.89 \times 10^{-5} \text{mol}$) in ethanol.

- 1) initial; 4) 6 hr.-irradiation;
2) 2 hr.-irradiation; 5) 10 hr.-irradiation;
3) 4 hr.-irradiation; 6) 15 hr.-irradiation.

の極大吸収帯は、紫外線の照射によつて最初アブゾーパンスを減ずるが、その後更に照射時間が長くなるにつれアブゾーパンスを増し、同時に極大吸収帯が短波長側に移動して来る。この事は次のように解釈される： TNT は紫外線を吸収して光化学反応を起して $227 m\mu$ 附近のアブゾーパンスが小さくなるような物質になるが、この物質が更に光化学反応を起して、 $220m\mu$ 以下に極大吸収帯を与える物質が生成される。一方、 $280 \sim 350m\mu$ のアブゾーパンスは照射時間が増すに従つて増加している。

図 3 では、紫外線の照射時間が増すに従つて、 $330 \sim 410m\mu$ のアブゾーパンスは次第に増加している。一方、照射前の TNT が吸収を示さなかつた可視部領域に紫外線照射の結果新たに吸収帯が現われ、そのアブゾーパンスは照射時間が 6 時間位迄は照射時間と

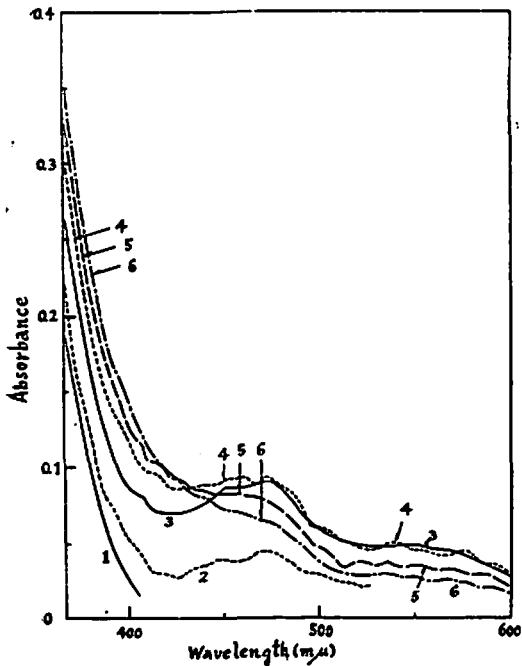


Fig. 3. The absorption spectra of the ultraviolet light (300~400m μ)-irradiated solution of TNT (6.27 $\times 10^{-4}$ mol) in ethanol.

- 1) initial; 4) 6 hr.-irradiation;
 2) 1 hr.-irradiation; 5) 9 hr.-irradiation;
 3) 3 hr.-irradiation; 6) 12 hr.-irradiation.

共に増している。この可視部のアブソーパンスは更に長時間紫外線を照射すると次第に減少していく。この事は、図2での極大吸収帯の場合と同様に、次のように考えることが出来よう：TNTは光化学反応を起して可視部に吸収帯を与える物質を生ずるが、更に長時間紫外線を照射すると、この可視部に吸収帯を示す物質が光化学反応を起して他の物質に変るため、可視部の吸収帯のアブソーパンスが減少する。そして、この可視部に吸収帯を与える物質は、図2での227m μ 付近でアブソーパンスが小さくなるような物質と同一であるように思われる。

(2) 固体の TNT に可視光線及び紫外線を照射した場合の吸収スペクトル

TNT に紫外線 (300~400m μ) を長時間照射すると、TNT の表面が次第に橙褐色を帯びて来るが、可視光線 (430m μ 以上) を照射された TNT は未照射の TNT と殆ど変らない色をしてきた。之等3種類の TNT の飽和に近い濃厚エチルアルコール溶液の吸収スペクトルを示すと図4のようになる。図4でも、紫外線を照射された TNT だけが可視部に吸収帯を与えるが、この吸収曲線は図3での紫外線を12時間照

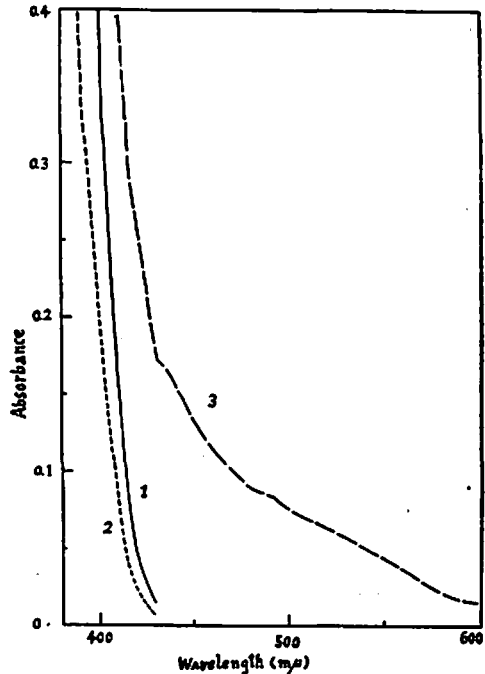


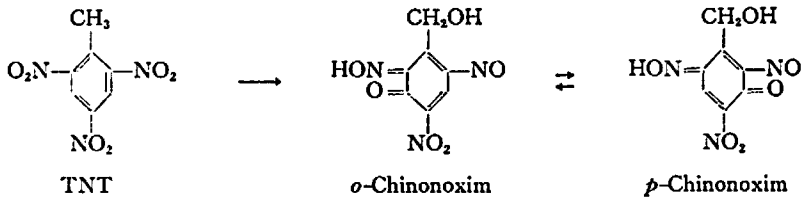
Fig. 4. The absorption spectra of the irradiated TNT's, all in ethanol (nearly saturated concentrations).

- 1) without any irradiation;
 2) visible light (above 430m μ)-irradiation (15hr.);
 3) ultraviolet light (300~400m μ)-irradiation (15hr.).

射した場合の TNT のエチルアルコール溶液の吸収曲線と似ている。従つて、固体の TNT の場合も、溶液中に於ける場合と同様に、430m μ 以上の可視光線を照射されても、化学的变化を起さないと考えてよいであろう。

日光の作用によつて TNT から生ずると報じられている既述の物質のうち、ピクリン酸、トリニトロベンゾイック酸、NO⁻ 及び NO₃⁻ はすべて紫外部に吸収帯を示す。しかし、これらの物質の存在は、図2、3及び4の吸収曲線が未反応の TNT の吸収を含んでいることや紫外部に明瞭な強い吸収帯を示していないためなどで、之等の図の吸収曲線からは認めることが出来ない。Schultz と Ganguly²⁾ は、日光の作用によつて TNT は下のような光化学反応を起して赤色の *o*-及び *p*-chinonoxim 誘導体を与えることを報告している。

彼等の報告が正しければ、図3及び4での可視部の吸収帯はこれら chinonoxim によるものと考えらるべきである。しかし、TNT に日光照射をすれば、窒素化合物のガスが発生するという報告³⁾もあるので、TNT



より chinonoxim が生ずることには疑問の点もある。Mitra と Srinivasan⁴⁾ は、日光照射を受けて変色した TNT は、TNT にアルカリを作用させた場合に得られるアゾ化合物と思われる物質とよく似ていると言つて居り、又、ピクリン酸や他のニトロフェノール類を含んでいないと報告している。図3で、TNT のエチルアルコール溶液に長時間紫外線を照射すると、可視部のアブソーパンスが小さくなるのは、紫外線照射によつて TNT から生じた色素が、光化学反応を起して分解するからであろう。この事から、固体の TNT に紫外線を照射した場合にも、紫外線照射によつて TNT より生じた物質が更に紫外線の照射を受けて光化学反応を起して他の物質に変わる可能性のあることが充分考えられる。

IV. 総 括

従来日光にさらされた TNT は変色すると言われていたが、TNT は 430m μ 以上の可視光線を照射されても変わらず、紫外線を照射されると光化学反応を起すことが分つた。TNT は、固体でもエチルアルコール溶液中でも、300~400m μ の紫外線を照射されると、可視部に吸収帯を示す物質を与える。この可視部の吸

収帯のアブソーパンスは、TNT のエチルアルコール溶液の場合更に長時間溶液に紫外線を照射すると、次第に減少していく。之は、紫外線照射によつて TNT より生じた可視部に吸収帯を与える物質が更に紫外線によつて光化学反応を起して分解するためと考えられる。

本実験を援助された藤原忠利君に感謝する。

文 献

- 1) Kranz and Donat, Ber., 58, 479 (1925).
- 2) G. Schultz and K. L. Ganguly, Ber., 58, 702 (1925).
- 3) D. Lodati, Giorn. Chim. Ind. APPL., 7, 572 (1925).
- 4) B. N. Mitra and N. Srinivasan, J. Sci. Ind. Research (India) 6B, 31 (1947); C. A., 41, 5723 (1947).
- 5) C. Krauz and A. Koci, Chem. Obzor, 23, 81 (1948); C. A., 42, 6244 (1948).
- 6) E. G. Devydova, Gornyi Zhur., 122, 24 (1948); C. A., 43, 8682 (1949).

Chemical Effect of Light on TNT

Yōkan Nomura and Takehiro Abe

The effects of visible light (above 430m μ) and ultraviolet one (300~400m μ) on TNT in solid and in ethanol were investigated spectrophotometrically. The solid TNT exposed was also dissolved in ethanol and the ethanol solutions were measured. No chemical effect of the visible light above 430m μ on TNT was found. Exposure of TNT in solid and in ethanol to the ultraviolet light resulted in coloring products showing visible absorption bands in ethanol, at indicated in Figs. 3 and 4. Absorbances of the visible

absorption bands of the ethanol solution of TNT, exposed to the ultraviolet light, decreased when the solution was exposed to the ultraviolet light for more than six hours, as shown in Fig. 3. This can be interpreted as follows: The coloring product produced by exposing TNT in ethanol to the ultraviolet light is converted into another substance showing different absorption bands owing to further exposure of the ultraviolet light. (Defense Academy, Yokosuka)