

ナフタリン硝化物のX線的研究

第3報 1,8-ジニトロナフタリンの好配向性に就いて

難波桂芳*・佐々木勝*

1. 緒 言

先に 1,5-及び 1,8-ジニトロナフタリン (DNN) 混合物の平板圧填試料について撮ったX線回折強度と混合組成の間に於いて、1,8-DNN では直線的関係の成立が難しいことを述べた。その原因と考へられる好配向性 (Preferred orientation) の解消の爲に行つた実験について報告する。好配向性と云うのは、1,8-DNN がやや硬い菱板状の結晶をしているので、これを砕いて平板状の試料容器に圧填すると、試料表面の平面に 1,8-DNN の結晶が平行に並んでしまう傾向があることを云う。この傾向は組成によつて異なるであろうから、回折強度を以て分析の爲の指示量とすると、検量線が定り難いこととなる。そこで精製した DNN に予め適当な処理を施して、合成したままの DNN 工業製品の状態に近づけてみようというのが今回の実験の目的である。元来回折強度を以て分析するというのは精度の高いものではないが、比較的迅速、手軽に組成を知るのに使はれ、又加熱分解の際の指示量にも使はれて来た。此處に述べることが、そうした意味でX線回折を利用される方々に少しでも参考になれば幸いであると考えらる。

2. 実 験

装置は理学電機ガイガーフレックスで、試料容器は先に説明した型をしており、X線は Cu 対陰極で、初めは撮影条件は一定してないが、後半は 35kV, 12mA スリット 1° - 1° - 1° , Rate meter 32, Scale factor 1, Time const 4, 速度 $1^{\circ}/4$ 分を用いた。

試料は前回同様精製した 1,5-DNN (M. P. 200° 以上) 1,8-DNN (M. P. 167~8°C) と各社(A, B, C) の工場製品を用いた。又専売公社中央研杉二郎氏に製造方法を教へて戴いてつくつた径 10~17 μ の食塩を微細食塩として用いた。

3. 結果及考察

精製 1,8-DNN を何とか微粉として板状の結晶を保たせる方法は、例へば、粉碎に際し細かくて硬い無機物 (NaCl, MgO など) を加へてみることに、結晶を

アセトンなどに溶解して水に投入析出させること、熔融して急冷すること、或いは又、検体である工場製品と同じ条件で晶出させることなどが考へられよう。そうした前処理法の適否の目安としては、工場製品の $15.5^{\circ}/14^{\circ}$ のピーク比が約 1.5 であるのに、精製 1,8-DNN のその比の値が 20~25 であることを利用して、この比の小さくなることを目標にすることとした。此の比の値は、平板圧填型試料でなくデバイシユレー法などでは約 1 であるし、回転結晶法の写真の肉眼観察では観察者と写真により多少異なるが、0.6 或はもう少し大きい程度である。そこで次の如き試料を順次検討してみた。

(No. 1) DNN の精製品のみをめのう乳鉢でかなり丁寧に混合粉碎するものでは比は約 20 であつた。

(No. 2) めのう乳鉢で精製食塩を粉碎しておき、これに精製 DNN を加へて粉碎したものでは比は約 25 であつた。これは食塩の粉碎が不十分な爲に、却つて、1,8-DNN の粉碎の邪魔になつたようである。

(No. 3) 相対強度を絶対値にするには同じ条件下で、一定量の内部標準剤のピークを併せ測定し、それとの比を見るのがよい。そこで精製 DNN の混合物に内部標準剤として 20wt % の安息香酸 (熱量測定標準用品) を加へて、顕微鏡下で検して約 50 μ になるまで砕いた。その時の比は約 8 であつた。

(No. 4) 更に、粉碎の助剤として微細な MgO を加へて、約 20 μ まで砕いてみたが、比は約 5 であつた。

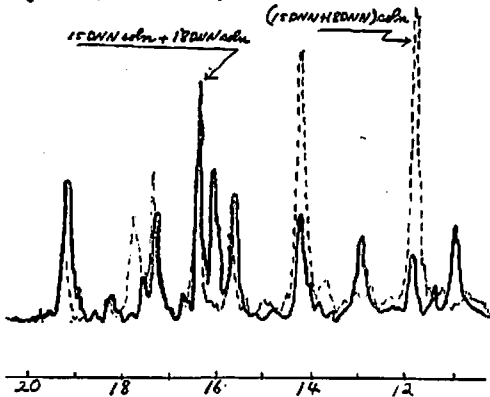
(No. 5) 次に、アセトン溶液として水に投入する方法を試みたが、そのピークの一例は、図 1 に示す如くである。これは、1,5-DNN と 1,8-DNN の 30:50 を一緒に溶解した場合 (破線) と別々に溶解した場合 (実線) とがかなり異つた様子を呈し、前者のピークでは 1,5-DNN のものが消えたり、分布及び組成との関係が全く別物の如くなつてしまい、後者は略々工場製品に似たピークの分布を示した。この後者のピーク比 ($15.5^{\circ}/14^{\circ}$) は約 1.5 であつた。

この別々に作つた微結晶粉の乾燥したものは帯電が著しく取扱い難いが、之に MgO 40部, NaCl 20部を

昭和35年3月22日受理

* 東京大学工学部

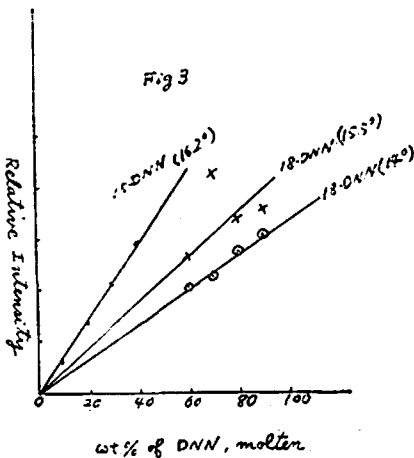
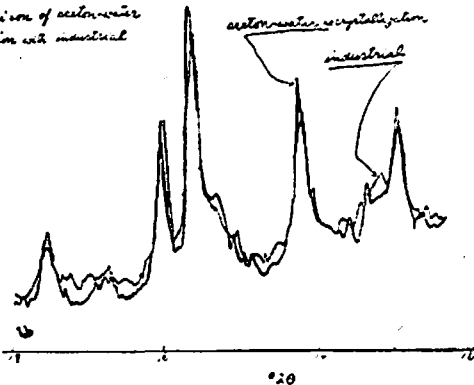
Fig 1. Comparison of recrystallizations



更に加えて混合したものの例を図2に示す。図2の大線がそれであり、細い波状の線は、工場製品 (B) 80部に MgO 40部 NaCl 20部を加へたもので、大差がないことが分る。

(No. 6) 図3に示したものは精製 DNN を混合して熔融放冷し、微細食塩を10%加へて粉砕したもので含有量0で強度0になる傾向を示している。この時の15.5°/14°のピーク比は図からも分る様に約1.3であつた。熔融時の砂浴温は 50:50 で 180°C、1.5-DNN

Fig 2. Comparison of acetone-water recrystallization with industrial process



80 では 186°C で行つた。

(No. 7) 熔融を工場製品と共にやらせるならば検体と標準体とは同一条件に曝されることになるであろうと期待して、工場製品 50部に精製 DNN の混合物 50部を加へて熔融したものは図4の如くであつた。こ

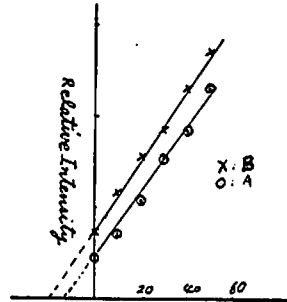


Fig 4a. wt.%, 15-DNN added to industrial DNN, A & Y.

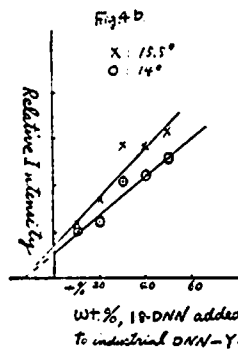


Fig 4b

wt.%, 18-DNN added to industrial DNN-Y.

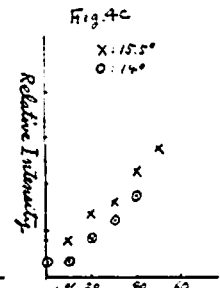


Fig 4c

wt.%, 18-DNN added to industrial DNN-A.

の時砂浴温は 135°C で行つた。図 4-a は工場製品 B, A の 1.5-DNN の 16.2° のピークを示し、これを外挿すると B で 40%, A で 26% の 1.5-DNN の含有量が求められた。図 4-b は B, 図 4-c は A の 1.8-DNN の 14° と 15.5° のピークを示すが、B で 12%, A ではほんの数%にしかならない。即ち精製品の熔融冷却では、含有量 0 とピーク 0 とが略々一致したものが、工場製品の様に樹脂状不純物が入つたものでは、1.8-DNN の結晶が出来なくなつて、0 点が一致なくなることが考へられる。この様に 1.8-DNN の結晶化は不純物の効果が大いことが知られた。

以上の実験を考へ合せてみると、No. 5 のアセトン溶液から別々に晶出させた場合が最も工場製品に似ていることが分る。又、同一アセトン溶液から共に晶出させたもののピークの変化と工場製品を含んで熔融したものの 1.8-DNN の変化とから、工場製品はどうも 1.5-DNN と 1.8-DNN とが別々に生じて結晶を作つてくるものの様に思はれ、相互の結晶の妨害も又

不純物による 1,8-DNN の晶出の妨害も起つていないようである。

4. 結 論

1,5-DNN と 1,8-DNN との混合物の X 線回折強度を平板圧縮試料に就いてとり、組成による変化を求めた。1,5-DNN はここで行つた処理ではアセトンからの晶出を 1,8-DNN と同じ溶液からさせた時の他は常に安定なピーク高を示して分析の可能性を示したが 1,8-DNN は処理法によつてその結晶の示すピークは著しく変化し、特に工場製品の含む不純物の存在下で

の熔融冷却からはその大部分が予期された結晶を作らぬこと及び単独にアセトンに溶解して水から晶出させた微結晶は帯電が著しく取扱いは困難であるが、工場製品の状態に酷似していた。これは逆に 1,8-DNN の化成時の準動の一部を伺はせるものである。この様に平板状に圧縮する試料容器によつて定性或は定量をなす場合は、物質の変化のみでなく単なる配列の変化が著しく結果に影響することは当然のこと乍ら注意すべきことと思はれた。

X-ray study of nitronaphthalenes

III Preferred orientation of 1,8-DNN

Keiho Namba and Masaru Sasaki

The X-ray diffraction intensity profile of pure crystalline powders of 1,8-DNN, recorded with the Geigerflex, differs from that of the industrial product. This comes from the preferred orientation of the pure crystalline sample of 1,8-DNN. We tried to prepare an appropriate sample of the pure compound, in order to search the relation between a

standard concentration and a diffraction peak height for the sake of quantitative analysis of the industrial DNN. It is concluded from several trials that a method of recrystallization to pour the saturated acetone solution of the pure 1,8-DNN into a proper amount of water under stirring gives a favorable result. (Univ. of Tokyo)

AN APPLICATION OF "THE THEORY OF THE VARIABLE REACTION ZONES IN THE DETONATION OF SOLID EXPLOSIVES" TO THE DESIGN OF THE ELECTRIC DETONATOR.

by Shiro Kinoshita*

(1) Introduction

The critical condition of the transition

Received 1960 May 2

* The Nippon Kayaku Co. Ltd.

Asakawa, Wakamatsu-shi, (Fukuoka-ken)

- 1) K. Hino: Theory of relations between the detonation velocity of solid explosives and the thickness of cases or the diameter of the charges. J. Industrial Explosives Soc, Japan 19 3 (1958).

from combustion to detonation of solid explosives has been examined by the aid of "The theory of the variable reaction zones in the detonation of solid explosives."¹⁾

This theory shows that the following approximation formula holds for the relation between the maximum detonation velocity D_m , any stable detonation velocity D , the radius of cartridges R , the thickness of the