

起爆薬類の反応性 第8報

DDNP の光分解反応

山本 一元*

1. 結 論

起爆薬類に光を投射するときには、感度が変化したり分解したりすることは既に知られており、Ubbelohde¹⁾ は、アジ化鉛や雷汞を直射日光にあてると、熱感度が鋭敏になることを指摘し、この現象は、加熱処理による鋭感化と同一の機構であると推論している。

Courtney-Pratt, Rogers²⁾ は、アジ化銀に紫外線を投射して燃焼を生起せしめたり、Gray, Rogers³⁾ は、アルキルナイトレート蒸気の蒸気に光を投射して起爆している。また、Berchtold⁴⁾, Eggert⁵⁾ は、種々な起爆薬に光を照射して、反応生起の有無を研究している。このほかにも、こうした光作用による起爆薬類の反応生起の研究がなされているが、いずれも強烈な光を照射して、急速な反応を生起させる実験が多い。

日常、我々が雷管を製造する過程においては、このような強力な光の投射を行なうことはあり得ず、また、長時間、起爆薬類を露光することもないが、光作用によつて鋭感になったり、分解したりすることはたとえ高速度の反応を生起しないにしても、配慮しなければならない間類を含んでいる。

事実、雷管の起爆薬として用いられている DDNP は、散乱光にあてると次第に結晶は黒味を帯び、水溶液中アセトン溶液中では、ガスを発生して分解することが知られている。

本報では、起爆薬類が光を照射することによつて、どのような機構で分解するかについて、特に光の影響を受け易い DDNP について研究した。

DDNP の結晶が、かなり大きい場合には、結晶の表面が光分解を受けて変質し、これが光に対する保護層となつて、内部迄分解は進行しないため、見掛上の性能や性質には顕著な差は認められない。

DDNP の水溶液を光に照射すると、水溶液の pH は次第に酸性を帯びてくる。DDNP の吸収帯は、2,510, 3,220, 4,150Å の紫外より可視部の広い領域にわたつており、室内散乱光や、蛍光灯の光によつて

も分解する。

特に、可視部の 4,150Å の光では分解されやすく、非爆発性物質への移行も、可視部に於いて著しい。水溶液中で光分解した DDNP の構造を、赤外線吸収スペクトルで分析し、初期の過程ではジアゾ基が解裂して、フェノール基を生成することを認め、元素分析によつて得た結果から、光分解生成物は、主としてジニトロカテコールであることを推論した。

光分解を受けた DDNP の熱感度は若干鋭敏になるが、分解速度は漸次減少し、衝撃感度は、日光照射時間が長くなるにつれて鈍感になる。

2. 実 験

2.1 試 料

前報迄の実験に使用したものと同一の DDNP (窒素量, 26.60%) を使用した。結晶は柱状で、最大の長さは、約 0.1mm であつた。結晶の大きさと、光作用の影響を調べるために、アセトンによつて再結晶して、板状結晶の DDNP を得た。この結晶の最大の長さは、約 0.34mm であつた。

2.2 実験方法及び装置

(1) 水溶液中の光分解

DDNP の飽和水溶液をつくり、三角フラスコに入れて、直射日光、室内散乱光、蛍光灯の光に照射したものと暗所に室温で放置し、1 時間毎に、東亜電波製 p. H メーターによつて、水溶液中の p. H の変化を測定した。

(2) 光吸収領域の測定

DDNP を直射日光にあてて、この 10mg を 1 l の水に溶解した溶液を、島津製作所製光電分光光度計を用いて、その吸収波長より、光分解を受ける波長を測定した。

(3) 特定波長の光による分解

4,000Å 以上の光を透過するようなフィルター (富士写真フィルムにて、特別に製作) を使用して、DDNP の光分解を調べた。また、U. V. フィルターを用いて、DDNP がどの波長領域で最も分解され易いかを調べた。使用したフィルターの特性を、Fig. 1

昭和39年10月29日受理

* 旭化成火薬技術部 延岡市長浜町雷管工場交付

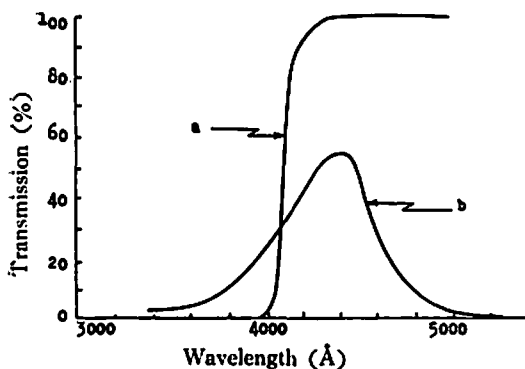


Fig. 1 Relation between light absorption of the filters and the wavelength
a : U. V. filter, b : Blue filter

に示す。

また、Laybold 標を使用して、紫外線吸収剤（商品名、アンダイン）を塗布したガラスを使用したもの及び、青紫緑赤色の光を透過する光に DDNP を露光して爆轟性の変化を至完爆長を測定して求めた。至完爆長の測定方法は、第 3 報の方法と同一である。また、熱的な反応性は、示差熱分析によって調べた。

(4) 光分解生成物の元素分析

DDNP の飽和水溶液をつくり、三角フラスコ中で日光に露光し（9 月）、各日数毎に溶液を採取して結晶を析出させ、島津製作所製、万能有機微量分析装置によって、窒素、炭素、水素を定量した。

(5) 赤外線吸収スペクトルによる分析

前記したと同様な条件で DDNP を 10 日間光分解した試料を用いて、島津製作所製、赤外線吸収スペクトル分析装置によって、光分解生成物の構造を調べた。

(6) 光分解を受けた DDNP の反応性

粉状 DDNP をガラス製のシャーレに入れ、直射日光に露光（9 月）し、光分解を受けた DDNP の熱分解反応及び、感度を調べた。即ち、DDNP、15mg を 35mg の α - Al_2O_3 とよく混合して試料カップに入れ、熱中性剤には α - Al_2O_3 を用いて、示差熱分析を行なった。また、第 1 報で述べた、窒素ガス定量装置によって、熱分解によって発生する窒素ガスを定量した。

熱感度は、メタルバス法によって、発火遅れを測定して求めた。衝撃感度の測定は、鋼製アンビルの上に粉状の DDNP を数 mg 載置して、12.3mm ϕ × 10mm の鋼製ストライカーをのせ、180g の鋼球をこの上に落下させて、夫々の落高に対して 10 回の試験を行ない、完爆点、不爆点を求めた。

3. 実験結果並びに考察

3.1 DDNP 水溶液の p. H の変化

DDNP の飽和水溶液を三角フラスコに入れて、直

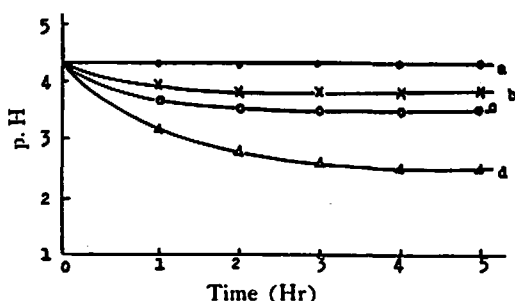


Fig. 2 pH value of the diazodinitrophenol solution stored in various condition
a : Dark room, b : Usual room, c : Fluorescent light, d : Sun light

射日光、蛍光灯、室内散乱光にあてたものと暗所に貯蔵したものの、水溶液の p. H の変化を測定した結果を Fig. 2 に示す。

結果から明らかなように、直射日光を照射したものの p. H の低下が最も著しく、続いて蛍光灯、室内散乱光の順で、暗所に設置するときには、p. H は殆ど変化しない。

このように、p. H が低下することは溶液の酸度が増加することであつて、酸性度の増加は、ニトロ基の切断による硝酸または、亜硝酸の生成、あるいはベンゼン環のフェノール性の増加のいずれかによるものである。これについては、後で考察するが、DDNP は室内の散乱光や蛍光灯によつても分解されることが明らかになった。

3.2 DDNP の光吸収領域

DDNP を日光照射し、この 10mg を正確に秤量して、1l の水に溶解した溶液を、光電分光々度によつて、吸収帯と波長の関係を求めた。この結果を Fig. 3 に示す。

この結果から、DDNP が光分解を受ける波長は、

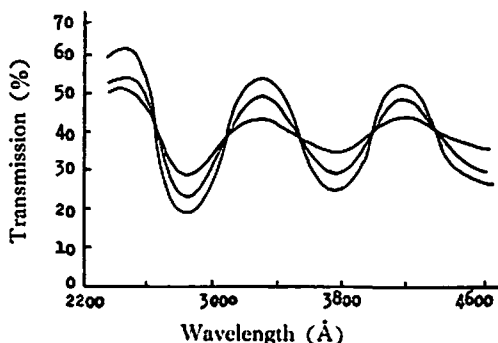


Fig. 3 The absorption spectrum of diazodinitrophenol obtained from the sunlight irradiation. Sunlight irradiation
a : None, b : 3 days, c : 10 days

2,510, 3,220, 4,150Å であつて、紫外部より可視部にわたる広い領域に吸収が認められる。ただし、この実験では、溶媒が水であつて、水の極性による影響を考慮するならば、別の溶媒を使用すると、この吸収波長は多少異なることも考えられる。

光分解することによつて、これらの波長に於ける吸光度は減少することから、DDNP が分解していることが推察される。特に、4,150~4,200Å の光では、その吸収の最大波長が短波長側へ移動する傾向を示す。

この吸収波長における励起エネルギー E を Einstein の式を用いて計算すると、次のようになる。

$$E = Nhc/h \quad (1)$$

但し、 N : アボガドロー数 (6.06×10^{23})

h : プランク常数 ($6,547 \times 10^{-27}$ erg·sec)

c : 光速 (3×10^{10} cm·sec⁻¹)

λ : 波長 ($1 \text{ cal} = 4.18 \times 10^7 \text{ erg}$)

従つて、

$$E = 2,850/\lambda \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2)$$

となり、各波長に対するエネルギーを上式から求めると、 λ が、2,510, 3,300, 4,150Å では、励起エネルギー E は、夫々、113.1, 85.7, 68.7kcal/mol となる。

この計算結果から、DDNP は可視光線である4,150Å において最も分解され易いことが明らかであつて、紫外部における励起エネルギーは、可視部の約2倍に近いエネルギーとなる。

このことから、DDNP の光分解は、まず4,150Å の波長の光でおこり、次で、3,300Å の波長の光を吸収して励起状態となり分解を生ずる。4,150Å 附近の最大吸収波長が、光分解によつてズレを示すこともこの傾向を示すものであり、このズレは DDNP の構造から考えると、 $N=N$ 結合の電子状態の励起によるものと考えられる。

3.3 4,150Å 附近の波長による分解

前記した事項を確認するために、3,300Å 以下の光を吸収し、4,000Å 以上の光を透過するフィルターを用いて、このフィルターを透過した光を DDNP に照射したのち、この DDNP の熱的な性質の変化を示差熱分析によつて調べた。Fig. 1 から明らかなように、U.V. フィルターは、4,000Å 以下の光を吸収し、青フィルターは、4,000~4,800Å の光以外を吸収する。

このフィルターを透過した光は、紫外領域の光は含まれず、4,000Å 以上の光だけになる。この光を照射した DDNP を示差熱分析にかけて試験した結果を Fig. 4 に示す。

この結果から明らかなように、DDNP は可視光線

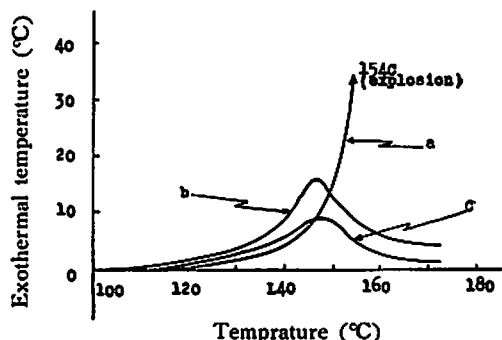


Fig. 4 DTA traces of the diazodinitrophenol obtained from irradiating to the sunlight for 7 days

Heating rate: 5C/min.

Difference material: α -Al₂O₃

Sample weight: 15mg + α -Al₂O₃ 35mg

a: Blue filter, b: UV filter, c: Non filter

である4,000Å 以上の波長の光によつて容易に分解されることが判る。

青フィルターを透過した光に露光したものは、154°C で爆発するが、U.V. フィルターを透過した光、及び直射日光に露光した DDNP は、既に非爆発性物質に変化しており、僅かに 145~150°C 附近に発熱のピークを有する DTA 曲線が得られるにすぎない。

全く光に照射しない DDNP の爆発する温度は、約 160°C であるから、若干光分解した DDNP は熱的に鋭敏になる。この原因については、あとで考察するが加熱処理による鋭感性と類似の機構である。

また、Laybold 槽を使用して、紫外線吸収剤(アンダイン)を塗布したガラスを使用したもの、及び、青~緑の光を透過するガラス、緑~赤の光を透過するガラスを使用して、DDNP に光を照射して変色を調べると、青~緑、及び紫外線吸収剤を塗布したガラスを用いたものは、DDNP が黒褐色に変化するが、緑~赤を透過した光に露光するときには殆ど変化しない。このことは、可視光線によつて、DDNP が分解され易いことを示すものである。

DDNP は結晶の大きさによつて光作用の影響が異なり、例えば、塩酸酸性溶液でジアゾ化して合成される微細な柱状結晶と、この DDNP をアセトンによつて再結晶して得られる板状結晶とでは、直射日光に照射して爆性を試験すると、至完爆長は Table 1 のごとく、微細な柱状結晶の方が大巾に長くなる。

このことは、結晶の表面から逐次分解がすすみ、分解された物質が所謂保護膜の作用をして、板状の結晶を20時間露光しても、至完爆長が 17.8mm であるのに対し、柱状の微細結晶では 40mm 以上となる。このように、形成される光分解生成物は光に対して抵抗

1 Distances of the initiations of the detonations of the diazodinitrophenols exposed by sunlight.
(unit : mm)

Crystals		Exposed time		
Shape	max. length (mm)	None	8Hr	20Hr
	0.10	8.0	21.7	—
	0.34	7.4	11.5	17.8

性を有するが、完全に防止されるわけではない。

3. 4 光分解生成物の赤外線吸収スペクトル

DDNP は光分解を受けて、水酸基を有するフェノール性物質を変化することを推論したが、これを確認するため、赤外線吸収スペクトル分析を行なった。この結果を Fig. 5 に示す。

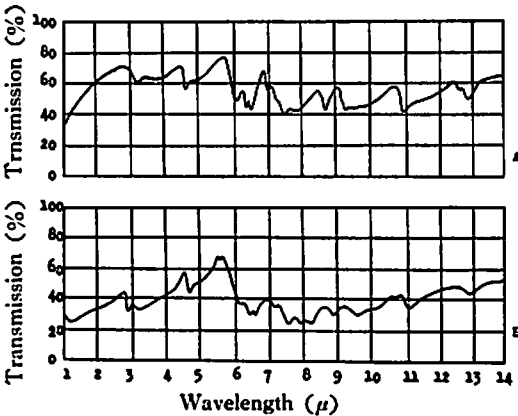
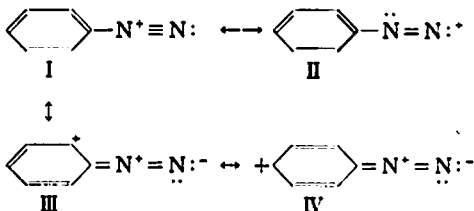


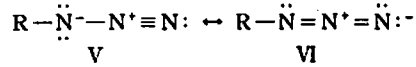
Fig. 5 Infrared spectra of diazodinitrophenol obtained from the sunlight irradiation
A : None irradiation, B : 10 days irradiation

この結果で、Fig. 5-A は既報⁹⁾のものと同じであるが、ここで DDNP の構造について論議してみよう。

DDNP については、信頼される構造は与えられていないが、ベンゼン・ジアゾニウムの構造を考えると次の4つの共鳴構造が与えられる。

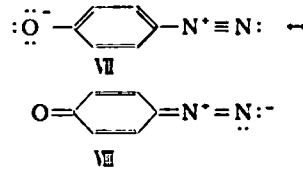


I, III の構造はアザイドに類似したもので⁷⁾, この場合には次の共鳴構造が考えられる。

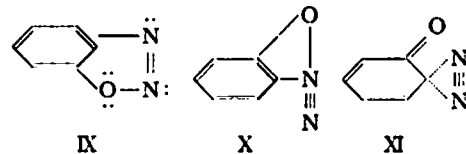


このような物質の吸収は、4.7μ 近傍にあらわれ⁹⁾, ジアゾ・フェノール, ジアゾニウム塩の吸収は、4.36~4.47μ であり⁹⁾, パラ位置に陰性基が入ると、吸収が長波長域にずれる¹⁰⁾。

Saunders¹¹⁾ はオルソ及びパラ・ジアゾフェノールについて研究を行ない、パラ・ジアゾフェノールでは次の二量体の共鳴を考えた。



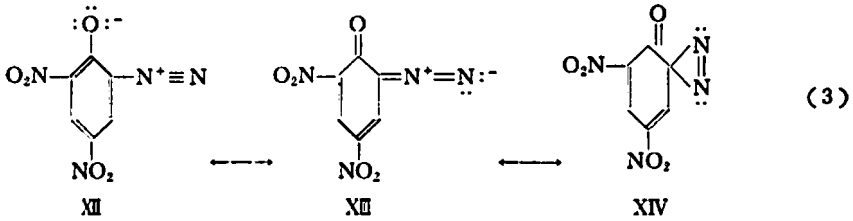
パラ・ジアゾフェノールの吸収は4.74μ であつて固体では、VII, VIII の間で完全に共鳴している。オルソ・ジアゾフェノールの構造は、Morgan¹²⁾ 等の提唱した IX の構造で与えられているが、4-ニトロ-1, 2-ジアゾフェノールでは、4.58~4.65μ に吸収があらわれ、オルソ・ジアゾフェノールは、IX の構造は強くあらわれないとしている。



このほかには、4 因環の構造として、Bamberger の構造として知られている X の構造が与えられる。

また、Diltkey 等¹³⁾ は、3 因環構造として XI の構造を提唱している。Le Févra 等¹⁴⁾ は、赤外線分析の結果から、ジアゾメタンと同様な共鳴構造を考えている¹⁵⁾。キノンの吸収は、ジアゾフェノールでは、1,667~1,678cm⁻¹ に限定されたものであつて¹⁷⁾, N₂ 及び、環の共鳴があると、キノンアザイドの ν_{CO} が減じて双極子の寄与が少なくなるので、赤外線吸収スペクトルではキノンの吸収が弱くなる¹⁹⁾。

以上のような結果から、Fig. 5-A を考察すると、4.5~4.6μ の吸収は、-N≡N, =N= の吸収と見做され、6.1μ 附近のキノンの吸収も認められる。このほか、-C=C-, C-H, -NO₂ の吸収も、夫々 6.3~6.4μ, 9.7~9.8μ, 6.6~6.7μ に認められる。したがつて、DDNP は、次の3つの共鳴構造をとるものと考えられる。



アゾ基に対して、メタ位置にニトロ基やカルボキシル基等がある場合には、アゾ基は比較的容易に切断されることや¹⁹⁾、ジアゾ基がアザイドに類似した給合を示すこと等を考え合せれば、DDNPの爆発性が構造的にも示唆される。

日光照射した DDNP の赤外線吸収スペクトル分析の結果では、2.9 μ 附近に未照射の DDNP には見られない吸収があらわれる。これは、水酸基によるものであつて大気中で露光するときには殆ど認められない。6.1 μ 附近の吸収はジアゾ基の吸収で、この吸収は、露光時間が長くなるにつれて減少することから、光分解によつて、ジアゾ基がまず切断されることが示唆される。

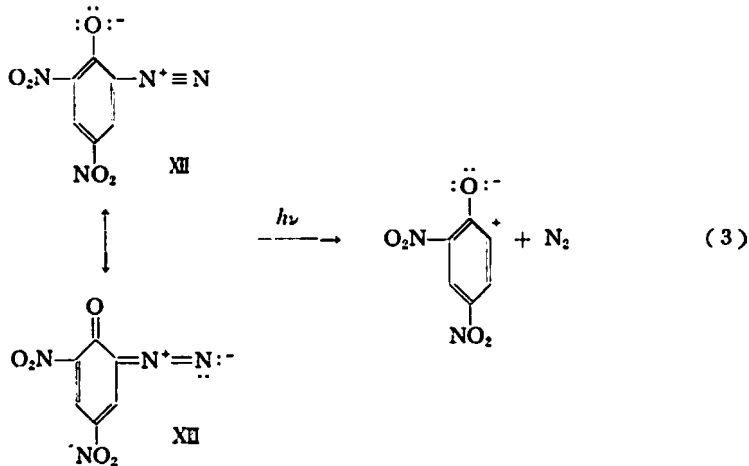
6.4~6.6 μ 附近の2つの吸収は、ニトロ基によるものであるが、これはジアゾ基に比較すると、その減少

の程度も少なく、ニトロ基は切断されにくいことがわかる。

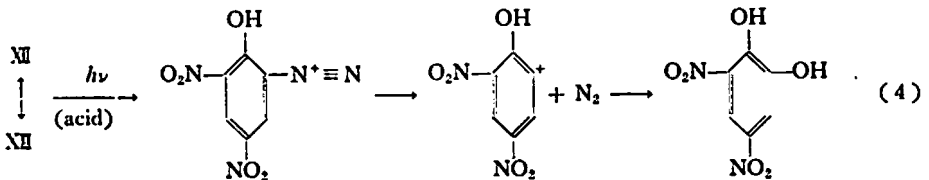
このように、DDNPの光分解も熱分解と同様に、初期の過程ではジアゾ基が開裂して分解する。また、Fig. 5-A, Bを比較すると、Bの吸光度曲線がシャープでなく、ブロードになることから、DDNPがかなり分解していることが推測される。

Horner, Stöhr²⁰⁾は、アルコール溶液中で、ジアゾ化合物を光分解するときには、ジアゾ基が水素によつて置換される反応を考え、Saunders²¹⁾や、Boudreaux, Boulton²²⁾等は、この反応をラジカル機構から説明している。

環状のジアゾ化合物として、オルソ・ジアゾフェノールについて、Süs²³⁾が指摘した機構と同様に考えると、次式が与えられる。



また、酸性溶液中では



となる。こうした反応は、おそらく、ジアゾケトン of Arndt-Eister の再配列が行なわれるためと見做され²⁴⁾、生成物は主にカテコールである。

しかし、Süs等が指摘しているように²⁵⁾⁻²⁶⁾、光分解生成物は複雑で、数分子の重合も考えられるが、本実験では、詳細な検討は行なっていない。

3. 5 光分解生成物の元素分析

DDNP の光分解生成物を元素分析を行なつて、炭素、水素、窒素を定量した。この結果を Table 2 に示す。

Table 2 Elemental contents of the diazodinitrophenols exposed by sunlight

Exposed time (day)	Nitrogen (%)	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Oxygen (%)
None	26.60	34.06	0.95	38.39
1	24.28	34.61	1.15	39.97
2	23.06	33.53	1.39	42.07
3	19.81	—	—	43.68
4	19.85	—	—	—
7	19.58	—	—	—
8	19.29	35.29	1.53	—
Theoretical	26.67	35.50	0.95	38.10

この結果から明らかなように、窒素は日光照射によって急激に減少して、ほぼ3日附近から一定値である19%になる。これをグラフに示したものが Fig. 6 である。

Table. 2 と Fig. 6 から明らかなように、DDNP 水溶液の p. H の減少に比例して窒素量が減少している。

即ち、DDNP は光分解によつて溶液の酸性度は増加し、窒素量は減少することから、ジアゾ基または、ニトロ基が解裂してフェノール環が生成されるか、または亜硝酸が生成されるかである。

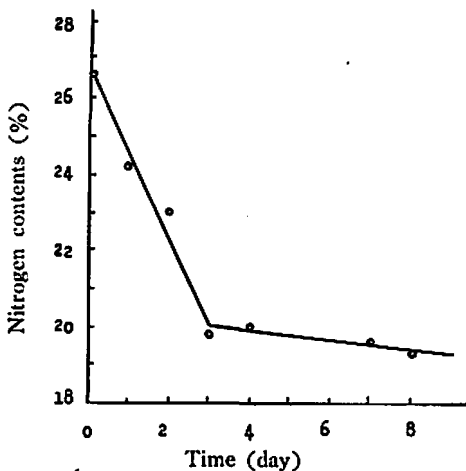


Fig. 6 The effect of the sunlight irradiation on the nitrogen contents of diazodinitrophenol

赤外線吸収スペクトル分析の結果からも明らかなように、主としてジアゾ基が開裂すると思われるが、今仮に、DDNP, $C_6H_2O_3N_4$ からニトロ基1個が切断されれば $C_6H_2O_3N_3$ となる。この物質の窒素量は、25.6%となり、2つのニトロ基が切断されれば、窒素量は23.7%で、ニトロ基だけが切断されるとすれば、窒素量は20%を越えなくてはならない。

一方、ジアゾ基が切断されれば、 $C_6H_2O_3N_2$ であるから、窒素量は15.5%となり、ジアゾ基の切断される可能性は極めて大きい。

一般に、ベンゼンジアゾニウム塩は光によつて容易に分解することや²⁹⁾、加水分解によつて容易にフェノールに変化する³⁰⁾ことから考えると、DDNP の分解は主としてジアゾ基の切断であつて、ニトロ基の切断はわずかであろう。

赤外線吸収スペクトルの分析結果からも、ジニトロカテコールの生成が考えられるが、日光照射8日では、若干未分解の DDNP も含まれる。

生成物を全てジニトロカテコールとして、残存する DDNP の量を x 、ジニトロカテコールの量を y とすると、測定した窒素量 N は次式で表される。

$$N = \frac{x \times \frac{N_1}{C_6H_2O_3N_4} + y \times \frac{N_2}{C_6H_4O_6N_2}}{x+y} \times 100 \quad (5)$$

これより、 x, y の値を求めると、試料 S_g 中の、DDNP 及びジニトロカテコールの量は夫々

$$DDNP = sx / (x+y) \quad (6)$$

$$ジニトロカテコール = sy / (x+y) \quad (7)$$

となる。

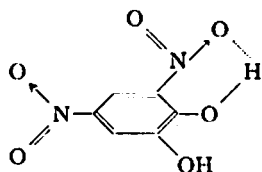
上式より、未分解の DDNP 量を求めて、その値から DDNP 中の炭素、水素、窒素、酸素の量を算出する。同様に、ジニトロカテコール中に含有される。炭素、水素、酸素の量を求めて、両者より算出した炭素の含有率が求められる。

Table 2 の分析結果にあてはめて計算すると、例えば、日光照射10日では、窒素は、19.26%、炭素は35.50%、水素は、1.56%、酸素は43.87%となつて分析結果とほぼ一致する値が得られる。

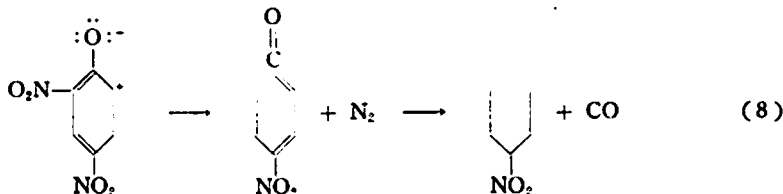
このようにして、元素分析結果からも、光分解生成物は主にジニトロカテコールであるとの実証をした。

ジニトロカテコールは、次に示すように、ベンゼン環の5,6位置にある酸素は、水素をなかだちにして弱い水素結合をしているものと推定され、1位置にあ水酸基がフェノール性を有するために、光分解が進む

につれて、水溶液は次第に酸性を増すものと考えられる。



ジニトロカテコールについては、文献にもその性質は記載されておらず明らかではないが、ジニトロカテ



3.6 光分解を受けた DDNP の反応性

柱状 DDNP をガラス容器に入れ、直射日光（9～10月）に露光して、示差熱分析、発火遅れ、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化して熱的な反応性を調べ、更に落槌試験によつて衝撃感度を調べた。

示差熱分析の結果を Fig. 7 に示す。この結果では、日光照射を行わない DDNP が 140°C 附近から徐々に発熱に転移し、160°C で爆発する。これに対して、日光照射を 3～10 日行なったものは、145～150°C 附近に発熱のピークを有する DTA 曲線が得られるが、採取試料 15mg (α - Al_2O_3 , 35mg と混合) では、発熱の過程で爆発を生じなかつた。

この結果から明らかのように、充分分解を受けた DDNP は、発熱反応を生起する温度は未分解の DD

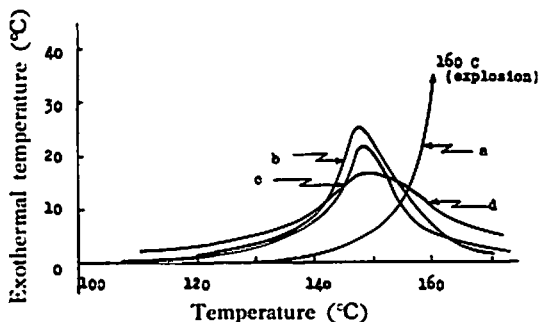


Fig. 7 DTA. traces of diazodinitrophenol irradiated to the sunlight
Heating rate: 5°C/min.
Difference material: α - Al_2O_3
Sample weight: 15mg+35mg
 α - Al_2O_3 Irradiation time
a : None, b : 3 days, c : 4 days, d : 10 days

コールの異性体であるジニトロレゾルシン³¹⁾は爆発性であつて起爆薬としての性質を有することが示されており、ジニトロカテコールもやはり、或る程度の爆発性を有すると思われるが、示差熱分析の結果では、急激な爆発分解は生じない。

勿論、大気中では、(3) 式の分解となり、生成した物質は、Wagner-merwein の反応が行なわれるとすれば、次式のようにベンゼン環が解裂してニトロ基を放出し、更にケトンが切断される熱分解と同一な分解機構が考えられる。

NP に比較してかなり低温にずれるが、爆発を生じない。

発火遅れを測定した結果を、Fig. 8 に示す。このグラフから、活性化エネルギーを求めると、日光照射を行なわないものが、36kcal/mol であるのに対して、日光照射、3日、10日のものでは、いずれも 26kcal/mol と約 10kcal 小さい値を示す。

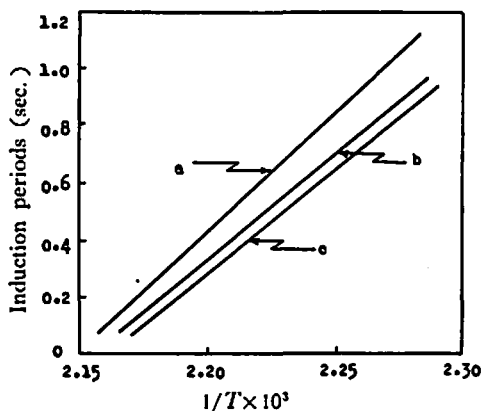


Fig. 8 The effect of the sunlight irradiation on the heat-sensitivity of the diazodinitrophenol
Sunlight irradiation
a : None, b : 3 days, c : 10 days

なお、発火遅れを測定するさいに、DDNP の光分解しないものは、爆発音を発して爆発するが、3日以上露光した DDNP は、爆発というよりもむしろ、発火、燃焼するこの結果では、露光することによつて熱感度は鋭敏になるが、発火の状態から見ると爆発性は低下していると思われる。

露光したものを DDNP 顕微鏡で観察すると、未照射のものに比較して結晶はシャープな形を失い粉末化した状態となるが、分解が表面より進行して分解生成物が表面を覆うことによつて形状が変化してくるものと推論される。

露光した DDNP を加熱する際には、145~150°C で溶融をはじめ、155~165°C でほぼ完全に融解して、温度が、わずかに上昇すると急速にガス化して消滅してしまう。このように、DDNP は光分解することによつて熱的な性質は異つて来る。また、発火に到る機構についても、発火反応の律速が何であるかは明らかではない。

元素分析装置によつて、加熱速度を 10°C/min で、炭酸ガス気流中で DDNP を熱分解して、発生する窒素系のガスを定量した結果を Fig. 9 に示す。

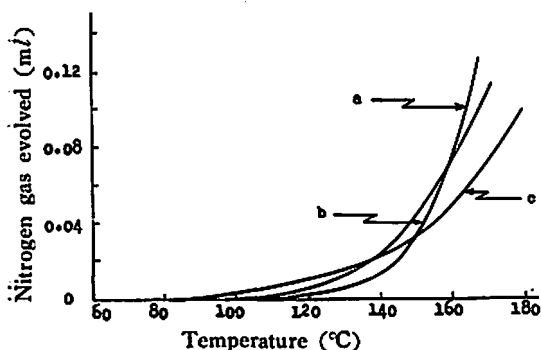


Fig. 9 The effect of the sunlight irradiation on the thermal decomposition rate of the diazodinitrophenol. Sample weight: 3.2mg, Heating rate: 10°C/min.

Sunlight irradiation
a : None. b : 3 days, c : 10 days

露光時間が長くなるにつれて、窒素ガスの発生し始める温度は低温に移行し、10日間露光したものは90°C附近からガスの発生が認められる。3日間露光したものは、100°C、未照射のものは、130°C附近からガスを発生している。

ガスの発生速度は、露光しない DDNP が最も大きく、露光日数が長くなるにつれて速度は次第に小さくなる。このように高速分解の最大反応速度と爆轟性との間に相関性があるとすれば、露光日数が長くなるにつれて爆轟性は低下して来ることになる。

至完爆長の測定では、露光することによつて漸次爆轟を生起しにくくなることなどから考えると、前記した窒素系のガスの発生速度によつて、大略の爆轟性を推測することも可能であろう。

露光した DDNP の機械的な作用に対する感度を落

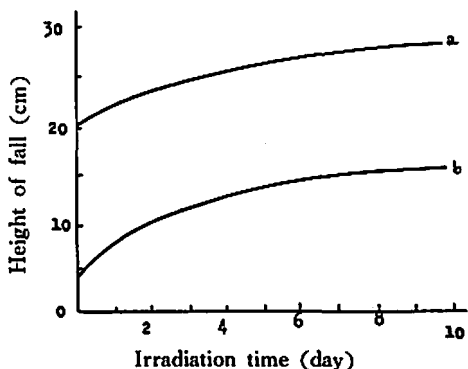


Fig. 10 The effect of the sunlight irradiation on the impact sensitivity of diazodinitrophenol

Weight of steel ball: 180g
a : Complete detonation plot
b : None detonation plot

槌試験によつて求めた結果を Fig. 10 に示す。

露光日数が長くなるにつれて DDNP の不爆点、完爆点はいずれも高くなり、光分解を受けることによつて衝撃感度は次第に鋭感になる。しかも不爆落高と完爆落高の差には殆ど変化ないことから、瞬間的なエネルギーを与えるときには、均一に鈍感されていることがわかる。

これは、露光した DDNP は、未分解の DDNP に比較して発熱反応の生起は低温で行なわれるが、DTA 曲線や熱分解曲線からも明らかのように、高速度分解の生起はかえつておりにくく、瞬間的なエネルギーを与えて発火させる落槌試験では、感度は鈍感になると考えられる。

4. 総 括

DDNP は一般のジアゾニウム塩と同様、光によつて容易に分解される。特に有機溶媒などに溶解した DDNP は直ちに光分解される。DDNP の水溶液を露光するときには、水溶液の p. H は露光時間が長くなるにつれて漸次低下してくる。

光分解を受ける波長は、2,510, 3,220, 4,150Å と紫外から可視部にわたる広い領域に及んでおり、単に直射日光だけでなく、蛍光灯や室内散乱光によつても分解される。

選択的な光吸収を行なうフィルターを用いて最も分解されやすい光の波長を調べ可視領域の 4,150Å であることを明らかにし、Einstein の式から励起エネルギーを計算して、この合理性を考察した。

DDNP の光分解の機構を、赤外線吸収スペクトル、元素分析によつて研究したが、水溶液中、または微少な水分が存在するときには、ジアゾ基が切断され窒素

を発生し、キノン型の構造より漸次フェノール性の環状化合物へと変化する。

水溶液中での p. H の低下は、フェノールの生成によるものである。また、ジアゾ基のあとには、水分の存在によつて水酸基と置換され、ジニトロカテコールを生成する。

全く湿分がない場合には、おそらく熱分解と同様な機構によつて、初期の過程ではジアゾ基が開裂し、次でベンゼス環が崩壊してニトロ基などが切断される分解様式をとるものと思われる。

赤外線分析の結果から、DDNP の構造について考察し、キノン型の構造を与え、且つ、DDNP の爆発性について考察した。

露光した DDNP の性質は、熱感度は鋭敏になり、ガスを発生する発熱反応の生起は、未照射の DDNP に比較すると低温に移行するが発熱速度、ガスの発生速度は、露光時間が長くなるにつれて小さくなる。

また、至完爆長も、露光によつて大巾に伸びる。特に、直射日光に10日間も露光する場合には殆ど非爆発性物質に変化し、単に燃焼するにすぎない。

光分解が進むにつれて、衝撃感度は鈍感になる。しかし、微細な柱状結晶の DDNP が光作用の影響を受けやすいのに対して、板状の大きい結晶は、影響の度合いが小さい。これは、光分解生成物が表面を覆い、内部の DDNP を保護する所謂光に対して、抵抗性のある層を形成することによるものである。

以上の研究によつて、実用上 DDNP を取扱うとき配慮すべき問題とこの対策についての指針を得た。

追記：本研究を行なうにあたり、御指導賜つた。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、鈴木氏に対して厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) A. R. Ubbelohde, *Phil. Trans.*, **241**, 208 (1948)
- 2) J. S. Courtney-Pratt and G. T. Rogers, *Nature (London)*, **175**, 632 (1955)
- 3) P. Gray and G. T. Rogers, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 28 (1954)
- 4) J. Berchtold and J. Eggert, *Naturwiss.*, **40**, 55 (1953)
- 5) J. Eggert, *Physik. Blatter*, **12**, 549 (1954)
- 6) 山本一元, *工火誌*, **25**, 10 (1964)
- 7) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," p. 270 Cornell Univ. Press, Ithaca, New York 1945
- 8) J. H. Boyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5248 (1941)
- 9) K. W. Whetsel, G. E. Hawkins and F. E. Thonson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3360 (1956)
- 10) L. C. Anderson and J. W. Steedly, *ibid.*, **76**, 5144 (1954)
- 11) K. H. Saunders, "The Aromatic Diazo-Compounds, 2nd ed.," chap. X, E. Arnold & Co., London, 1949
- 12) G. T. Morgan and E. D. Evans, *J. Chem. Soc.*, **115**, 1126 (1919)
- 13) W. D. Dilthey, C. Blankenburg, W. Bradt and W. Huthwelker, *J. Prakt. Chem.*, **135**, 36 (1932)
- 14) R. J. W. Le Fèvre, J. B. Sousa and R. L. Werner, *J. Chem. Soc. (London)*, **1954**, 4686 (1954)
- 15) D. A. Ramsay, *J. Chem. Phys.*, **17**, 666 (1949)
- 16) Josien, Fuson, Lebas and Gregory, *J. Chem. Phys.*, **21**, 331 (1953)
- 17) Flett, *J. Chem. Soc. (London)*, **1948**, 441
- 18) Flett, *ibid.*, **1951**, 662
- 19) E. S. Lewis and E. B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3921 (1956)
- 20) L. Horner and H. Stöhr, *Ber.*, **85**, 993 (1952)
- 21) K. H. Saunders, *Sec.* 11.
- 22) E. A. Baudreaux and E. Boulet, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1588 (1958)
- 23) O. Süss, *Ann.*, **556**, 65, 85 (1944)
- 24) De J. Jonge, R. J. H. Alink and R. Dijkstra, *Rec. trav. chim.*, **69**, 1448 (1950)
- 25) O. Süss, *Ann.*, **579**, 133 (1953)
- 26) O. Süss, M. Glos, K. Möller and H. D. Eberhard, *ibid.*, **583**, 150 (1953)
- 27) O. Süss, and K. Möller, *ibid.*, **593**, 91 (1955); *ibid.*, **599**, 233 (1956)
- 28) O. Süss, H. Steppan and R. Dietrich, *ibid.*, **617**, 20 (1958)
- 29) J. Schmidt and W. Maier, *Ber.*, **64**, 767, 778 (1931)
- 30) K. J. P. Orton and S. E. Coates, *J. Chem. Soc.*, **91**, 35 (1907)
- 31) R. E. Kirk and D. F. Othmer, ed., "Encyclopedia of Chemical Technology." Vol. 9, p. 461, Jap. Rep. Ed., 1952

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 inexplusive 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 福岡市長浜町留管工場付

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%であった。

(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