

ナフタリン硝化物の分離定量について

古賀 一夫*

1 緒言

工業用モノトロナフタリン及び工業用ジトロナフタリンの成分は、製造条件の差によつて硝化度の分布及び異性体の構成が相異なる。本報告はこの成分を定量する一方法として、予め純度既知のナフタリン、1-ニトロナフタリン、1.5-及び1.8-ジトロナフタリン、トリトロナフタリンを混合して、工業用モノトロナフタリン及びジトロナフタリンの成分に類似した組成に調整した混合体について、溶剤による分離定量を試みた所を述べた。尚ナフタリンは水蒸気蒸溜により分離し、トリトロナフタリンは分離困難であるので窒素量測定による定量法を提言した。

報文中の物質名には次に示す略記号を用いた。

モノトロナフタリン……MNN
ジトロナフタリン……DNN
トリトロナフタリン……TNN

2 ナフタリン及びその硝化物の溶解度

1. 試料調整

工業用MNNは主成分の1-MNNの外に少量の2-MNN、未硝化のナフタリン又はDNNを含み、工業用DNNは1.5-及び1.8-DNNの外に少量の他のDNN、MNN又はTNNを含んでいる。

実験に用いた既知の試料には、分離精製したものを供したが、その精製法を次に示す。

1) ナフタリン

工業用ナフタリンを昇華し、冷却結晶析出させた。

2) 1-MNN

工業用MNNをエチルアルコールに溶解し、その主成分である1-MNNを結晶析出させた。その方法は次の如くである。

工業用MNN約150gを1lのビーカーに採り、温水500ccを加え、70°Cで充分攪拌し洗滌する。洗液を除いて後、0.2%苛性ソーダ500ccを加え、70°Cで30分間攪拌し洗滌する。洗液を除いて後、この操作を3回繰返す。次に苛性ソーダ洗液を完全に除去するため、温水500ccを加え、70°Cで充分攪拌し洗滌する。洗液を除いて後、この操作を3回繰返す。次に純冷水500ccを加え、攪拌し粒塊状の帯褐色の工業用MNNの

洗滌品を得る。次いでこの得られた工業用MNNを約150g採つて逆流コンデンサー付きの500ccフラスコに入れ、95%エチルアルコール約200ccを加える。30分間煮沸し、後室温まで完全に冷却し、1-MNNの結晶を析出させる。この場合、晶出前に溶液をフラスコからビーカーに移し、結晶の取出しを容易にする、この結晶を温水浴上に置き、50°Cで4~5時間乾燥する。

得られた1-MNNの窒素量及び融点は次の如くである。

窒素量………8.04%

融点………56.7°C

3) 1.5及び1.8-DNN

工業用DNNは1.5-及び1.8-DNNが主成分であり、この両異性体は溶剤によつて溶解性に大きな相異がある。即ち、後述する溶解度の表-1でも明らかなように、アセトンの場合は両異性体の溶解度に大きな差があり、ベンゼンの場合は比較的差が小さい。従つて1.5-及び1.8-DNNとを分離精製するには、工業用DNNを適量のアセトンで処理して1.5-DNNを分離し、アセトン溶液からアセトンを除いて1.8-DNNが殆んどである残渣をベンゼンで処理して1.8-DNNを分離する。室温30°Cの場合の実験例は次に示す如くである。

溶解瓶5l内にアセトン2.5lを注入し、次いで乳鉢で粉砕した工業用DNN240gを加える。溶剤の揮発を防ぐ為、溶解瓶の上部に蓋をして約30分間攪拌する。この時瓶内の工業用DNNの大部分は溶解し、帯淡黄白色の不溶成分である1.5-DNNのみは溶解しない。この場合溶質の殆んどは1.8-DNNであり、外に少量の1.5-DNN、他のDNN及びMNN又はTNNを含んでいる。

溶解瓶の内容液をブツフナー漏斗を用い、減圧して迅速に吸引する。減圧は始め弱くし、漏斗内の濾紙上の沈澱が厚くなれば漸次に強くしながらアセトン溶液を濾過する。濾過が終れば、更に漏斗内の沈澱を少量のアセトンで均一に浸し、減圧吸引してアセトン溶液を濾過し、沈澱を洗滌する。この洗滌操作を3回繰返して1.5-DNNを得る。次に濾過瓶に落ちた濾液を2l枝付フラスコに分取し、アセトンを蒸溜する。アセトンが留出し終る前に蒸留を止め、内容物を蒸発皿に取出し、湯浴上でアセトンを除去し、アセトン溶液の溶

昭和37年12月20日受理
*旭化成 火薬工場 葛岡市水尻町

質分を完全に固化乾燥する。再び5lの溶解瓶内にベンゼン3lを注入し、その中に蒸発皿上の固化乾燥物約160gを加える、溶解瓶の上部に蓋をして約30分間攪拌する。この場合、DNN及びTNNの各異性体は完全に溶解し、沈澱は殆んど1.8-DNNのみである。次にアセトン処理の場合と同様にして、ブツナー漏斗を用い減圧吸引してベンゼン溶液を濾過し、沈澱をベンゼンで繰返し洗滌し1.8-DNNを得る。

得られた1.5-及び1.8-DNNの窒素量及び融点は次の如くである。

| | 1.5-DNN | 1.8-DNN |
|----------|---------|---------|
| 窒素量..... | 12.75% | 12.70% |
| 融点..... | 216.5°C | 170.5°C |

4) TNN

工業用DNNの成分に類似するよう調整する為、混合成分の一つとして合成TNNを用いたが、このTNNは数種の異性体を含んでいる。合成は工業用MNNを硝化してTNNとし、異性体は分離していない。

2. 溶解度

ナフタリン及びナフタリン硝化物の各単一物が各種溶剤に示す溶解度の測定を行った。その結果を表1-(1)に示す。

Table 1-(1) Solubility
g / (Saturated Solution
100cc at 15°C)

| Solute | Naphthalene | 1-MNN | 1.5-DNN | 1.8-DNN | TNN |
|----------------------|-------------|--------|---------|---------|-------|
| Ethyl alcohol | 3.879 | 4.620 | 0.064 | 0.206 | 0.148 |
| Petroleum ether | 7.103 | 1.460 | 0.006 | 0.006 | 0.006 |
| Aceton | | 55.898 | 0.379 | 4.945 | 4.513 |
| Benzene | | 58.568 | 0.315 | 0.821 | 1.339 |
| Carbon tetrachloride | 23.630 | 25.646 | 0.044 | 0.058 | 0.073 |
| Carbon bisulphide | | 34.382 | 0.087 | 0.129 | 0.084 |
| Acetic acid | 5.759 | 14.385 | 0.147 | 0.710 | 0.687 |

上記表1-(1)に示す使用溶剤中、エチルアルコールは95%、石油エーテルは市販品から40°C~55°Cの留出分を集めたものである。

次に、Beilstien¹⁾に記載されている Desvergnès による溶解度表の一部を表1-(2)に示す。

3. 溶剤分離による定量

1. 溶剤分離の方法

用する溶剤が揮発性である為、ソックスレー抽出器

Table 1-(2) Solubility

(g / Solvent
100g)

| Solute | 1-MNN | 1.5-DNN | 1.8-DNN | 1.8-TNN |
|----------------------|-----------------|----------------|---------------|--------------|
| Ethyl alcohol (96%) | 5.949 (18°C) | 0.026 (16°C) | 0.213 (16°C) | 0.063 (15°C) |
| " | 11.57 (32.5°C) | 0.173 (50°C) | 0.925 (50°C) | 0.274 (50°C) |
| Aceton | 131.602 (18°C) | 0.465 (16°C) | 7.003 (16°C) | 3.187 (15°C) |
| " | 327.60 (32°C) | 1.556 (50°C) | 19.163 (50°C) | 6.415 (50°C) |
| Benzene | 113.779 (18°C) | 0.381 (16°C) | 0.750 (16°C) | 0.407 (15°C) |
| " | 213.28 (29.5°C) | 1.479 (50°C) | 7.754 (50°C) | 0.987 (50°C) |
| Carbon tetrachloride | 24.315 (18°C) | 0.022 (16°C) | 0.032 (16°C) | 0.029 (15°C) |
| " | 112.65 (32°C) | 0.121 (50°C) | 0.115 (50°C) | 0.032 (50°C) |
| Carbon bisulphide | 62.063 (18°C) | 0.024 (16°C) | 0.067 (16°C) | 0.021 (15°C) |
| " | 136.53 (32°C) | 0.121 (82.5°C) | 0.135 (30°C) | 0.079 (33°C) |

によって溶剤分離を行った。

溶剤は一般に水分その他不純物を含むので精製し、抽出器内に入れる漏斗は硝子管製とし、一端を羽二重布で封じた。抽出残渣の秤量は大型秤量瓶にこの漏斗を入れて行い、吸湿、附着試料の脱落損失を防いだ。漏斗のサイズは実験値の再現性に影響するので内径22mm、長さ100mmに規定した。

2. 溶剤分離の予備実験

ここに選んだ溶剤は先に述べた溶解度をもとにしてとりあげた。溶解度の差について見れば、二硫化炭素、四塩化炭素はナフタリン、MNN に対し溶解度が大きく、DNN に対しては小さい。アセトンは1.8-DNN に対

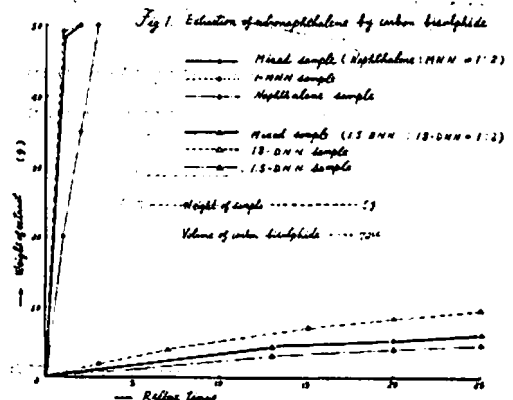


Fig 1 Extraction of nitronaphthalene by carbon bisulphide

し溶解度が大きく、1,5-DNNに対しては小さい。

1) 二硫化炭素、四塩化炭素を溶剤とする場合。

二硫化炭素、四塩化炭素は何れもナフタリン、MNN に対し溶解度大きく、DNN との分離上有効なものである。

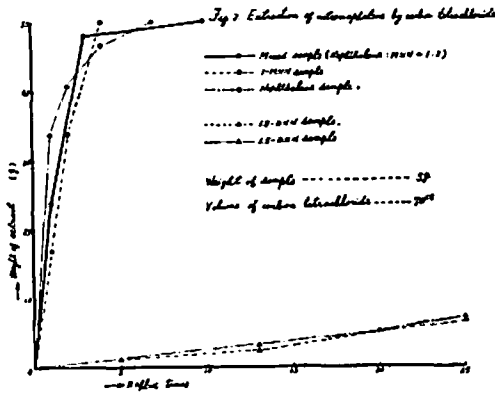


Fig 2 Extraction of nitronaphthalene by carbon tetrachloride

試料にナフタリン、1-MNN、1,5-DNN、1,8-DNN を採り単独又は混合して二硫化炭素及び四塩化炭素によるソックスレー抽出を試験した。その結果が図1、及び図2であり、この両図を見れば明らかなように両溶剤によつてナフタリン及び1-MNNは完全に1,5-DNN及び1,8-DNNから分離されることが分る。又両溶剤の比較では、二硫化炭素の方が抽出速度が速くて効果がある。又四塩化炭素は沸点がやや高く抽出物の取扱い上も二硫化炭素が有利である。

2) アセトン溶剤とする場合。

アセトンは1-MNNを1回、1,8-DNNを3回の還流回数で完全に抽出出来た。1,5-DNNを1/3含むDNNは15回以上の還流を必要とする。この場合3回目の還

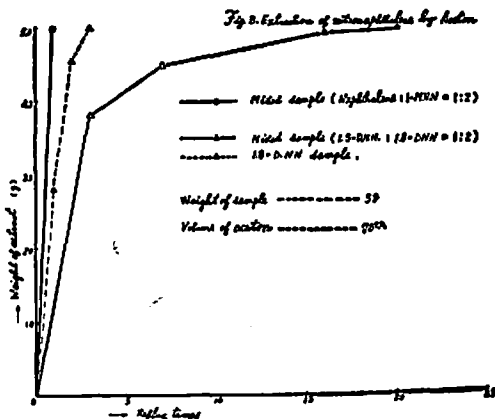


Fig 3 Extraction of nitronaphthalene by Acetone

流時に1,8-DNNの全部が抽出され、1,5-DNNのみが残留すると考えられる。

従つてアセトンを用いるとDNNの両異性体の分離が可能である。

アセトンを溶剤として1,8-DNN及び両異性体混合物の抽出実験をした結果について、図3に示す。尚図3で明らかなように、1,5-DNNの配合量からみて還流回数2回目から3回目に及び始めて1,5-DNNの一部が抽出されている。正確な分離をする為には、アセトンの溶解抽出力を小さくして還流回数を増せばよい。

3. 溶剤分離の結果

以上の予備実験によつて得た溶剤による分離の状態を参考にし、最も適切な分離法を発見する為、採取試料10gに対する溶剤の選定、還流回数について実験した。

抽出に於ける溶剤の還流回数を増し、分離精度を向上する為には、二硫化炭素及びアセトンの濃度を低くすることで、溶剤の溶解抽出力を小さくすればよいのではないか。この為の稀釈剤として石油エーテルを選んだ。その結果、上記溶解抽出力を小さくすることが出来た。溶剤は容量混合比で調整し、ソックスレー抽出器1本当り75ccとした。又1回の還流時間約10分間とし、湯浴の温度は90°Cとした。

実験はナフタリン及びMNNとDNNとの分離、並びに1,5-DNNと1,8-DNNとの分離について行つた。TNNは溶解度から分るように、1,5-DNN以外のDNNとの溶剤分離が困難と考えられるので試みなかった。

測定時の室温は25°C~30°Cであつた。実験の精度及び正確さを知る為、繰返し実験を行い、又既知試料の理論量との対比をした。この為抽出物の百分率と理論量の百分率の差とを抽出誤差として表わした。

1) ナフタリン及び1-MNNとDNNの分離

工業用の二つの型のナフタリン硝化物は、主に1-MNNを含むか、又は主にDNNを含むかに限られている。従つて実験の為の既知配合試料は大別してこの二種類に調整した。工業用DNNは1,5-DNNと1,8-DNNとが約1:2の比で存在するので、試料中の両異性体は35:65の比に調整した。

実験としては既知配合試料をソックスレー抽出器で溶剤による分離をし、還流回数及び溶剤の混合比を変えて抽出量を測定した。

(1) 試料中主として1-MNNを含む場合

この場合は工業用MNNの定量に相当するものであり、少量のナフタリンも試料中に配合した。1-MNNの配合を70%と80%の2種類、従つてナフタリンを含ると、抽出理論量が91%と82%の試料について実験

した。

その結果について表2及び表3を示して述べる。表2及び表3によれば、二硫化炭素7~8 cc, 石油エーテル70ccの混合溶剤で、還流回数5回の条件をとれば抽出誤差+0.27~-0.28%である。又試料中1-MNNの含量如何に拘らず測定条件は全く等しい。従つてこの抽出条件は、主としてMNNを含む場合の溶剤分離に適当なものと考えられる。

Table 2 The case of sample contained of 91 percent extract.
(naphthalene: MNN: DNN=1:90:9)

| Weight of sample g | Mixed solvent cc | | Reflux times | Weight of extract g | Percent of extract % | Error % |
|--------------------|---------------------|------------------|--------------|---------------------|----------------------|---------|
| | Carbo-n bisul-phide | Petro-leum ether | | | | |
| 10.002 | 5 | 70 | 6 | 8.841 | 88.90 | -2.10 |
| 10.035 | " | " | " | 8.896 | 88.64 | -2.36 |
| 10.037 | 7 | " | 5 | 9.139 | 91.05 | +0.05 |
| 10.039 | " | " | " | .139 | 91.04 | +0.04 |
| 10.006 | " | " | " | 9.078 | 90.72 | -0.28 |
| 10.004 | " | 80 | 6 | 8.989 | 89.80 | -1.20 |
| 10.062 | " | " | " | 8.950 | 88.95 | -2.05 |
| 10.005 | 10 | 65 | 3 | 9.373 | 93.68 | +2.68 |
| 10.048 | " | " | " | 9.392 | 93.47 | +2.47 |

Table 3 The case of sample contained of 82 percent extract
(naphthalene: MNN: DNN=2:80:18)

| Weight of sample g | Mixed solvent cc | | Reflux times | Weight of extract g | Percent of extract % | Error % |
|--------------------|---------------------|------------------|--------------|---------------------|----------------------|---------|
| | Carbo-n bisul-phide | Petro-leum ether | | | | |
| 10.077 | 5 | 70 | 5 | 8.215 | 81.52 | -0.48 |
| 10.057 | " | " | " | 8.142 | 80.96 | -1.04 |
| 10.074 | " | " | 4 | 8.009 | 79.50 | -2.50 |
| 10.007 | 7 | " | 5 | 8.212 | 82.06 | +0.06 |
| 10.024 | " | " | " | 8.235 | 82.16 | +0.16 |
| 10.015 | " | " | " | 8.199 | 81.89 | -0.17 |
| 10.001 | 8 | " | " | 8.228 | 82.27 | +0.27 |
| 10.008 | " | " | " | 8.194 | 81.81 | -0.19 |
| 10.038 | " | " | " | 8.214 | 81.83 | -0.17 |

(2) 試料中主としてDNNを含む場合

この場合は工業用DNNの定量に相当するものであり、既知配合試料にナフタリンを用いた場合と、用いない場合に分け、夫々2種類の配合のものを試みた。従つて試料は4種となり、各々について実験した。尚DNN中の1-MNNの含有量の多少によつて分離効果

に差があるかも知れぬので、試料中1-MNN量を20%、10%とし、又1-MNNとナフタリンの含量を10%、5%として調整した。

実験結果を表4, 表5, 表6, 及び表7に示す。表4, 表5は試料中ナフタリンを含まない場合であるが、抽出条件として二硫化炭素5 cc, 石油エーテル70 cc, 還流回数2回の場合最も誤差が小さい。即ち両表とも誤差は±0.12%である。二硫化炭素10 ccの場合は還流回数が1回でよいが、パラツキが大きく信頼性に乏しいので好ましくない。表6, 表7は試料中ナフタリンを含む場合であり、又ナフタリンを含まない場合の実験で得た抽出条件を利用し、繰返しの誤差検討を含めた実験とした。両表とも、繰返し精度が非常によく出ており、誤差も殆んどなく正確な測定値を示している。二硫化炭素を7 ccとした実験でも大きな誤差はない。

総じてナフタリンの存否、及び1-MNNの多少に拘

Table 4 The case of sample contained 20 percent extract. (MNN: DNN=20:80)

| Weight of sample g | Mixed solvent cc | | Reflux times | Weight of extract g | Percent of extract % | Error % |
|--------------------|---------------------|------------------|--------------|---------------------|----------------------|---------|
| | Carbo-n bisul-phide | Petro-leum ether | | | | |
| 10.001 | 5 | 70 | 1 | 1.547 | 15.55 | -4.45 |
| 10.005 | " | " | 2 | 2.013 | 20.12 | -0.12 |
| 10.009 | " | " | 3 | 2.043 | 20.41 | +0.41 |
| 10.001 | " | " | 4 | 2.101 | 21.00 | +1.00 |
| 10.029 | 10 | 65 | 1 | 2.061 | 20.55 | +0.55 |
| 10.052 | " | " | 2 | 2.103 | 20.92 | +0.92 |
| 10.032 | " | " | 3 | 2.134 | 21.27 | +1.27 |
| 10.043 | " | " | 4 | 2.154 | 21.45 | +1.45 |

Table 5 The case of sample contained 10 percent extract. (MNN: DNN=10:90)

| Weight of sample g | Mixed solvent cc | | Reflux times | Weight of extract g | Percent of extract % | Error % |
|--------------------|---------------------|------------------|--------------|---------------------|----------------------|---------|
| | Carbo-n bisul-phide | Petro-leum ether | | | | |
| 10.013 | 5 | 70 | 1 | 0.957 | 9.56 | -0.44 |
| 10.006 | " | " | 2 | 1.012 | 10.12 | +0.12 |
| 10.010 | " | " | 3 | 1.046 | 10.44 | +0.44 |
| 10.002 | " | " | 4 | 1.073 | 10.73 | +0.73 |
| 10.012 | 10 | 65 | 1 | 0.996 | 9.94 | -0.06 |
| 9.967 | " | " | 2 | 1.031 | 10.34 | +0.34 |
| 10.023 | " | " | 3 | 1.090 | 10.88 | +0.88 |
| 10.140 | " | " | 4 | 1.115 | 11.00 | +1.00 |

Table 6 The case of sample contained 10 percent extract (Naphthalene: MNN : DNN=2 : 8 : 90)

| Weight of sample g | Mixed solvent cc | | Reflux times | Weight of extract g | Percent of extract % | Error % |
|--------------------|-------------------|-----------------|--------------|---------------------|----------------------|---------|
| | Carbon bisulphide | Petroleum ether | | | | |
| 10.012 | 5 | 70 | 2 | 1.000 | 9.98 | -0.02 |
| 9.965 | " | " | " | 1.007 | 10.11 | +0.11 |
| 10.051 | " | " | " | 1.016 | 10.11 | +0.11 |
| 10.047 | " | " | " | 1.014 | 10.09 | +0.09 |
| 10.004 | 6 | " | " | 1.005 | 10.04 | +0.04 |
| 10.046 | 7 | " | " | 1.024 | 10.19 | +0.19 |

Table 7 The case of sample contained 5 percent extract (Naphthalene: MNN : DNN=1 : 4 : 95)

| Weight of sample g | Mixed solvent cc | | Reflux times | Weight of extract g | Percent of extract % | Error % |
|--------------------|-------------------|-----------------|--------------|---------------------|----------------------|---------|
| | Carbon bisulphide | Petroleum ether | | | | |
| 10.047 | 5 | 70 | 2 | 0.506 | 5.04 | +0.04 |
| 10.024 | " | " | " | 0.513 | 5.11 | +0.11 |
| 10.020 | " | " | " | 0.509 | 5.07 | +0.07 |
| 10.047 | " | " | " | 0.512 | 5.10 | +0.10 |
| 10.044 | 6 | " | " | 0.506 | 5.04 | +0.04 |
| 10.049 | 7 | " | " | 0.514 | 5.11 | +0.11 |

らず、二硫化炭素 5~7 cc の範囲で、還流回数 2 回を条件とすれば、正確に精度よく溶剤分離が出来る。

2) 1,5-DNN と 1,8-DNN の分離

実験の為の既知配合試料は、ナフタリン及び 1-MNN と DNN の分離の場合と同様、両異性体について 35:65 の比に調整した。

溶剤としてアセトン、稀釈剤として石油エーテルを用いて実験した。尚使用アセトンの濃度の選択、並びに還流回数の組合せについて、実験回数が少なかつたが一応分離条件が明らかになった。

表 8 に実験の結果を示す。アセトン 25 cc、石油エーテル 50 cc の混合溶剤を用い、還流回数 5~6 回とすれば、充分に実用的な分離定量の値が得られる。更にアセトン量を減ずる場合について詳しく検討すれば、繰返し測定精度の一層向上する条件が得られよう。

4. ナフタリン及び TNN の定量

1. ナフタリンの定量

ナフタリン硝化物中に未硝化のナフタリンが存在するのは一般に工業用 MNN の場合である。

然し乍らナフタリンと MNN は 1-型、2-型に拘らず

Table 8 Separation of 1,5-DNN and 1,8-DNN

| Weight of sample g | Mixed solvent cc | | Reflux times | Weight of extract g | Percent of extract % | Error % |
|--------------------|------------------|-----------------|--------------|---------------------|----------------------|---------|
| | Acetone | Petroleum ether | | | | |
| 10.006 | 10 | 65 | 4 | 0.341 | 3.46 | -61.54 |
| 9.998 | 20 | 55 | " | 4.918 | 49.19 | -15.81 |
| 9.998 | " | " | 9 | 6.283 | 62.84 | -2.16 |
| 10.193 | 25 | 50 | 4 | 6.504 | 63.82 | -1.18 |
| 10.031 | " | " | 5 | 6.451 | 64.41 | -0.59 |
| 9.992 | " | " | 6 | 6.520 | 65.25 | +0.25 |
| 9.947 | 75 | 0 | 1 | 4.795 | 48.20 | -16.80 |
| 9.927 | " | " | 2 | 6.104 | 61.48 | -3.52 |
| 9.889 | " | " | 3 | 7.410 | 74.93 | +9.93 |

分離困難である。従つて強いてナフタリンを定量したい場合は普通次の方法が採用されて来た。即ちナフタリンをピクリン酸で処理し、ピクラートとして定量する方法である。然しこの方法は温度、濃度、特に操作上の巧拙によつて測定値に大きなバラツキがあり、信頼性の乏しいものである。

本報ではナフタリンを水蒸気蒸溜法によつて定量する方法について述べる。この方法では完全分離は出来ないが、測定値のバラツキが比較的小さく、更に恒量的な操作上のナフタリン損失量を補正すれば、正確な定量が出来る。

少量のナフタリンを含む 1-MNN を水蒸気蒸溜すると、溜出するナフタリン中に一部の 1-MNN が同時に含まれる。従つて溜出物中の 1-MNN を還元固定し、再度水蒸気蒸溜を行えば、純粋なナフタリンの量を測定出来る。

1) 水蒸気蒸溜の方法

試料約 10 g~20 g を正確に 500 cc の蒸溜フラスコに採り、水 80 cc 及び 30% 苛性ソーダ 2~3 cc を加え、30 分間水蒸気蒸溜を行う。溜出するナフタリンの全部と 1-MNN の一部を溜出受器中の水から溜過はブツナー溜斗を用い、溜出結晶体を濾紙と共に分取する。この溜出物を水蒸気蒸溜装置に組んで還元フラスコに採り、2 倍量の粉末錫と 3~5 cc の氷醋酸を加え 1-MNN を還元する。次に容器を減圧にして 30 分間湯浴上で熱した後、2~3 cc の濃塩酸と 40 cc の水を加え、再び水蒸気蒸溜を行いナフタリンのみを溜出させる。

溜出受器中のナフタリンをガラスフィルター(坩堝型)を用いて溜過し、ガラスフィルターと共に乾燥秤量し、その重量とガラスフィルターの重量差からナフタリンの重量を求める。

2) ナフタリンの乾燥秤量

水蒸気蒸溜によって得られた水を含むナフタリンの乾燥には特に注意を要する。乾燥法として加熱乾燥、常温乾燥、減圧乾燥の3種類の方法を試みた。但し天秤秤量に於けるナフタリンの恒量測定差を0.0015gとして取扱った。

(1) 加熱乾燥

加熱乾燥法を行えば、ナフタリンの昇華性が強い為、測定不能である。(50°Cで短時間に相当多量に損失する。)

(2) 常温乾燥

水分乾燥剤を入れ、室温でナフタリンを飽和するように装置したデシケーター内に、水を含むナフタリンを入れて水分の乾燥をする。

この実験では、正確な約1gのナフタリン、及び1gのナフタリンに0.5gの水を含ませた2種類の既知配合試料を調整し、器内に於けるナフタリン及び水の気化性を測定した。その結果、ナフタリンは100時間について0.0015g以内の昇華に止まることを確認した。又水分の減量は80~100時間で恒量点に達し、試料について完全に乾燥することが明らかになった。

(3) 減圧乾燥

常温乾燥の場合と同様な乾燥装置、及び真空乾燥操作の組合せによる実験で、減圧乾燥の効果を試みた。既知配合試料も全く同様にして器内に於けるナフタリン及び水の気化性を測定した。その結果、ナフタリンの昇華は10時間について0.0003~0.0006gであることが判った。又水分の減量は24~30時間で恒量点に達し、常温乾燥同様な乾燥効果を得た。

尚実除に水蒸気蒸溜による溜出物をガラスフィルターで濾過し、得られたナフタリンは45%以下の水を含んでいた。

3) 実験結果

ナフタリン硝化物中に存在するナフタリン量を、2%と5%にし、2%の場合は試料の主成分をDNNとする場合も加え、又ナフタリンのみの場合も含めて4種類の既知配合試料を調整した。その内容は表9の通

Table 9 The Composition of naphthalene and nitronaphthalene mixtures, %

| Sample No. | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------|----|----|----|-----|
| Substance | | | | |
| DNN | 18 | 90 | 15 | 0 |
| 1-MNN | 80 | 8 | 80 | 0 |
| naphthalene | 2 | 2 | 5 | 100 |

りである。

このように調整した試料を上記水蒸気蒸溜法によって実験し、溜出したナフタリン量を測定した。得られたナフタリン測定値を表10に示す。表10に示した損失恒数とはナフタリン測定値とナフタリンの理論値の差を理論値で除した値である。

Table 10 The constant loss value at the determination of naphthalene

| Sample No. | Weight of sample | First distillation time min. | Second distillation time min. | Naphthalene % (found) | Deviation % | Constant loss value. |
|------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------|----------------------|
| 1 | 20.000 | 25 | 25 | 1.71 | -0.29 | 0.15 |
| 2 | 20.055 | " | " | 1.69 | -0.31 | " |
| 3 | 10.070 | " | " | 4.09 | -0.91 | 0.18 |
| " | 10.033 | " | " | 4.17 | -0.83 | 0.17 |
| " | 10.027 | " | " | 4.13 | -0.87 | " |
| " | 10.015 | " | " | 4.20 | -0.80 | 0.16 |
| 4 | 0.507 | 20 | 20 | 82.07 | -17.93 | 0.18 |
| " | 0.522 | " | 25 | 82.98 | -17.02 | 0.17 |
| " | 0.510 | 25 | " | 83.41 | -16.59 | " |
| " | 0.501 | 30 | " | 82.86 | -17.14 | " |

試料1及び2は、ナフタリン量約0.4gであり、損失恒数は0.15で共に一致している。試料3及び4はナフタリン量約0.5gで繰返し実験を行い、その結果、損失恒数は両方共平均値が0.17を示し、これも又共に一致している。尚測定値のバラツキは比較的小さく、再現性に富んでいる。

然しこのナフタリン損失恒数は実験条件毎に少々異りながら、一定の値をとるであろう。表10に示す実験の場合についてみると、試料4の測定でナフタリンの損失恒数は0.17である。従って $1-0.17=0.83$ が実験で得たナフタリンの測定値に相当し、この値で試料1, 2及び3に於けるナフタリンの測定値を除すと求めるナフタリンの値が得られる。この方法で求めたナフタリ

Table 11 The Determination of nitronaphthalene.

| Sample No | Naphthalene %, (found) | Naphthalene %, (Calculated) | Naphthalene %, (theory) | error |
|-----------|------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------|
| 1 | 1.71 | 2.06 | 2.00 | +0.06 |
| 2 | 1.69 | 2.02 | 2.00 | +0.02 |
| 3 | 4.09 | 4.93 | 5.00 | -0.07 |
| 3 | 4.17 | 5.02 | 5.00 | +0.02 |
| 3 | 4.13 | 4.98 | 5.00 | +0.08 |
| 3 | 4.20 | 5.00 | 5.00 | 0 |

の定量値を表IIに例示する。

以上要するに、ナフタリン測定値とナフタリノ損失恒数から正確なナフタリン量が求められる。

実際に工業用MNN中の未硝化のナフタリンを定量する場合は、試料とナフタリンに就いて同一条件でナフタリンの測定をし、試料中のナフタリン測定値とナフタリンの損失恒数を求める。次にナフタリン測定値を損失恒数で補正すれば、正確に求めるナフタリンが定量される。

2. TNNの定量

ナフタリン硝化物中実際にTNNを含むのは工業用DNNの場合に限られるのが普通である。

1,8-DNNは工業用DNNの主成分を占めているが、溶解性についてはTNNとよく類似している。従つて溶剤によつてTNNを分離定量することは困難であり、実際に分離することなく、窒素量の測定値より算出する方法が考えられる。

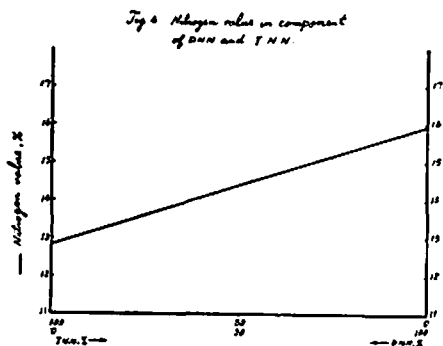


Fig 4 Nitrogen value in component of D. N. N. and T. N. N.

工業用DNNを溶剤分離する場合、最初の抽出でMNNを分離し、次に1,8-DNNを抽出し1,5-DNNから分離した時、抽出液は主成分1,8-DNNの外、他の少量のDNN異性体及びTNNを含んでいる。この抽出液を蒸発し固化した残渣を乾燥秤量した後、窒素分の含有量を測定する。測定した窒素量はDNN, TNNの存在する割合を示す。よく知られることであるが、窒素量及びDNN, TNNの配合比の関係は図4の如くなつてゐる。

5. 工業用MNN及びDNNの定量法の考察

ナフタリン硝化物の定量について、主に溶剤分離による方法の実験結果を上述した。この結果をもとに工業用MNN及びDNNの定量法が次の如く考えられる。

1 工業用MNNの定量

試料を二分し、一部をナフタリン定量にし他の一部をMNNとDNNの定量に用いる。ナフタリンの定量は水蒸気蒸留法により、MNNとDNNの定量は二硫化炭素と石油エーテルの混合溶剤によつて行う。

2 工業用DNNの定量

試料を二硫化炭素と石油エーテルの混合溶剤で処理し、MNNを溶解抽出して定量する。次にえの抽出残渣をアセトン石油エーテルの混合溶剤で処理し、1,5-DNNを分離定量する。抽出液の溶剤を蒸発して固化した残渣の重量を求めると、これは凡そ1,8-DNNの値である。必要ならば更に固化した残渣について窒素量を求めるとTNNの量が分る。

献 文

- 1) Beilsteins Handbuch der organischen chemie Bd. 5, Eg. II, S. 450~458.

On the Quantitative Determination of Nitronaphthalenes by Separation

Kazuo Koga

For the study of the quantitative determination of the commercial nitronaphthalene, the known samples were analyzed by the quantitative determination of nitronaphthalenes by separation.

The mixtures of nitronaphthalenes were prepared in two types, the commercial mononitronaphthalene-type and the commercial dinitronaphthalene-type.

The commercial mononitronaphthalene-type mixture is composed of naphthalene, 1-nitronaphthalene, dinitronaphthalene and the commercial dinitronaphthalene-type mixture is composed of 1-nitronaphthalene, 1,5-dinitronaphthalene, and 1,8-dinitronaphthalene.

The methods of the quantitative determination are summarized as follows:

- (1) In the case of the commercial mono-

nitronaphthalene-type mixture, naphthalene is extracted by the steam distillation, 1-nitronaphthalene is extracted by the Soxlet-extractor using carbon bisulphide and petroleum ether.

The residue is dinitronaphthalene.

(2) In the case of the commercial dinitronaphthalene-type mixture, 1-nitronaphthalene

is extracted in the same manner. In this case, the residue contains 1,5-dinitronaphthalene and 1,8-dinitro-naphthalene. 1,8-dinitronaphthalene is extracted from this residue by the Soxlet-extractor using acetone and petroleum ether. The final residue is 1,5-dinitronaphthalene. Trinitronaphthalene is calculated by the nitrogen content of this extracts.

猟用無煙火薬の装弾法

[装弾法とパターンの関係(WW¹⁾使用)]

布川 博・佐藤 弘*

1. 緒言

散弾銃から発射された散弾の散開状態は通常“パターン%”²⁾で表わされる。

パターン%は銃の種類、構造および、装弾法等によつて変化する。本報告では装弾に関する諸要因とパターンの関係および遠射用のパターン%の高い装弾法と近射用のパターン%の低い装弾法の一例が得られたのでこれを記述する。

又、最近一部装弾メーカーによつて試みられている特殊な装弾についても検討した。

2. 実験方法

装弾の諸要素中、パターン%に影響すると考えられる因子は、雷管、薬種、クロス³⁾、紙塞、散弾数、散弾量、口巻、上フタ、薬きょう(ケース)加圧⁴⁾等である。

これらの内クロス、紙塞は相当多種であるからまず、クロス、紙塞の形状、圧縮変形、薬きょうとの摩擦について調べ、これを参照することにした。(Table 18, Fig. 9) 実験は4段階に分れる。第一次より第三次迄の実験により、パターンに影響する諸要因とパターン%の高い装弾法および低い装弾法を求め、第四次実験では特殊な装弾について検討を試みた。

2-1 測定法および、測定器械 供試銃

ウインチエスター製12番レピーター(フルチョーク、銃身長30インチ)

パターン測定法

銃口より40ヤードの位置のハトロン紙上にできた弾痕群の中心と同心の30インチ円内にある弾痕数を測定し、総弾粒数との比率(%)を求める。

クロスの圧縮変形試験および、薬きょうとクロスとの摩擦力

アムスラー式縦型引張り試験機により圧縮試験を行う。

初速、腔圧

12番欲速圧銃を使用し、検圧、検速を同時に行う。

1. 初速

銃口に第一線的、銃口より15mの位置に第2的を設け、各々の的が弾によつて切られる時間の差を、カウンタークロノグラフ⁵⁾により測定し、初速 $V_{7.5}$ ⁶⁾を求める。(Fig. 1)

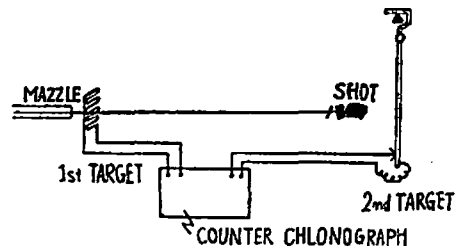


Fig. 1 Measurement of muzzle velocity

昭和37年3月2日受理

*日本油脂株式会社武器工場 愛知県武豊町