

## ニトロ化合物の熱反応性 (第9報\*) 芳香族ニトロ化合物の沸点および蒸発熱の測定

原 泰 毅\*\*, 長 田 英 世\*\*

DTA 法を用いて芳香族ニトロ化合物の沸点や蒸発熱を測定した。トリニトロ化合物の中には沸点より低い温度で分解する試料もあり, この場合は Clapeyron-Clausius の関係式より, 1 atm に外挿して沸点を求めた。

一般にニトロ基の数が多き試料ほど沸点は高く, 蒸発熱も大きい。また沸点における蒸発のエントロピー変化もニトロ基の数が多き試料ほど大きく, これらの分子は液相において自由度が制限されていることがわかる。特に常圧付近で分解する試料はこの値が大きいのは興味深い。

### 1. 緒 言

ニトロ化合物の蒸気圧および蒸発熱は, その化合物の不安定性のために測定されることは少ない (Table 2)。事実トリニトロ化合物については分解温度が沸点より低い化合物も少なくない。

少量の試料を用いて物質の物理的な性質や熱反応性を検討する方法として示差熱分析 (DTA) 法があり, 本実験は, この DTA 装置を用いて, 種々の圧力下において平衡蒸気圧に達する温度 (種々の温度における平衡蒸気圧) を測定し, 蒸発熱を算出した。

DTA 法により, 試料の蒸発による吸熱ピークから平衡蒸気圧に達する温度 (平衡温度, 1 atm の場合は沸点) を測定する場合には, 次のような問題点が生じる。

(1) ピークの型が用いる試料の量によってかわる。即ち, 多量に用いると試料が熱的に不安定のため熱分解する場合があり, 少量すぎると平衡温度より低い温度で蒸発してしまう。

(2) ピークの型は試料容器の形状や加熱速度等の影響も受ける。

(3) 吸熱ピークの開始温度は平衡温度より低い温度における蒸発のため読み取りにくく, ピーク頂点温度は加熱速度や試料の量によって変化し, 正しい平衡温度を示さない場合が多い。

これらの問題を解決するために, 密封型試料容器のフタに小孔をあげた容器を用いて平衡温度より低い温度における蒸発をおさえ<sup>1)</sup>, 出来るだけ少量の試料を

用いて測定した結果, DTA 曲線の基線の延長線と, 吸熱ピークの直線部の延長線との交点が平衡温度を示すことが判明したので, これらの方法で芳香族ニトロ化合物の沸点を測定し, さらに蒸発熱を算出した。

### 2. 実 験

#### 2.1. 試 料

トリニトロ化合物はすべて前報<sup>1)</sup>に報告した試料と同じものを用い, 1,8-および1,5-ジニトロナフタリンは工業用で両者の混合物をアセトンに対する溶解度の差<sup>2)</sup>を利用して分離し, それぞれベンゼン (1,8-), 酢酸 (1,5-) を用いて精製して使用した。

3種のモノニトロトルエン, 2,4-ジニトロトルエンおよびナフタリン, 安息香酸およびアセトアニリドは市販の試薬を用いた。

#### 2.2. 装 置

DTA 装置は理学電機製マイクロ示差熱天秤を使用し, 試料容器は内径4 mm, 高さ2.5 mm で, この中に試料を秤量後, 針先で約0.1 mmの小孔をあげたフタを同社製シーラーでシールして測定した。

加熱速度は大きい方がするどい吸熱ピークが得られるが, 種々検討した結果20°C/minとした。

蒸発熱は蒸気圧の対数と平衡温度の逆数との関係が直線関係となることから, Clapeyron-Clausius の式より算出した。

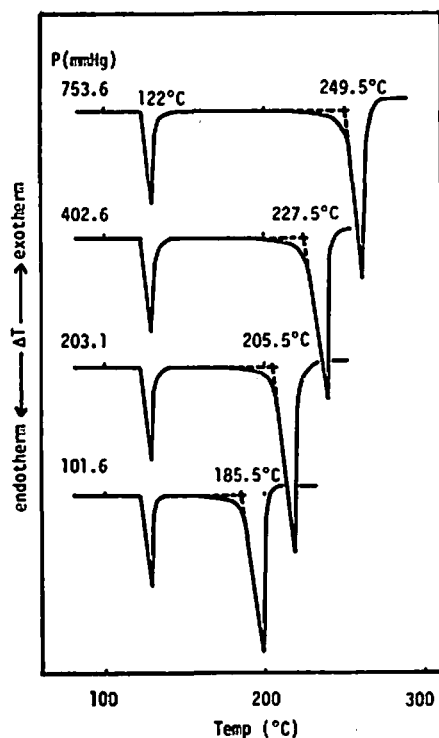
なお試料の分解温度が沸点 (760 mmHg) より低い場合は, 低圧における平衡温度の測定結果から, 沸点として上記 Clapeyron-Clausius の式より外挿法により, 760 mmHg における推定温度を求めた。

### 3. 結果および考察

\*昭和51年7月29日受印

\*\*第8報・工火, 36, 253 (1975)

\*\*\*九州工業大学環境工学科, 〒804 北九州市戸畑区色水町1-1



sample: 5mg (sealed holder),  $dT/dt = 20^\circ\text{C}/\text{min}$

Fig. 1 DTA curves of benzoic acid under reduced pressures

### 3.1. 測定法および標準物質についての測定結果になる文献値との比較

沸点および蒸発熱が既知の物質（ナフタリン、安息香酸、アセトアニリド）3種をえらび文献値と比較した。

DTA の温度補正用標準物質としても用いられる安息香酸の種々の圧力下における DTA 図を Fig. 1 に示した。低温側の 122°C から始まる吸熱ピークは安息香酸の融解 ( $m. p. = 122.5^\circ\text{C}^{31}$ ) ピークで、吸熱開始温度が融点と一致し、圧力の影響はほとんど受けない。

密封型試料容器を用いても、試料は平衡温度より低い温度でも徐々に蒸発するから、蒸発による吸熱ピークの開始温度は判別しがたいが、前述のように DTA

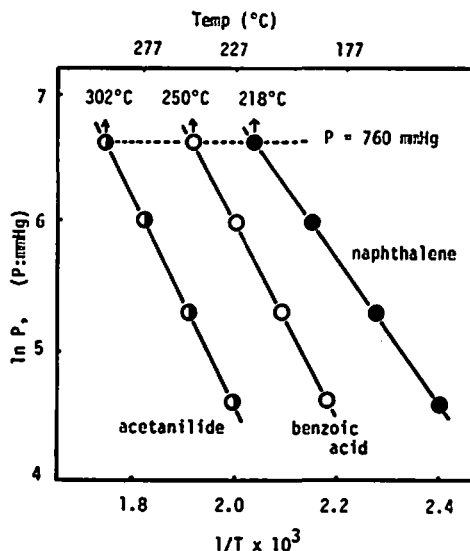


Fig. 2 Plot of  $\ln P$  against  $1/T$

曲線の基線の延長線と、吸熱ピークの直線部の延長線との交点 (249.5°C, 760 mmHg 換算で 249.8°C) が沸点 249°C<sup>31</sup> (文献 3 では 250°C) と一致することがわかる。

さらに Clapeyron-Clausius の式,  $\ln P = -\Delta H_v/RT + C(\Delta H_v: \text{蒸発熱}, C: \text{定数})$  より  $\ln P$  と温度の逆数との関係を図示すると Fig. 2 のような直線関係が得られ、この直線の勾配 ( $-\Delta H_v/R$ ) より蒸発熱を求めると、14.9 Kcal/mol となり、Table 1 に示したように文献値と良く一致する。

蒸気圧が安息香酸より大きな例 (ナフタリン) と小さな例 (アセトアニリド) の測定結果も Fig. 2 および Table 1 に併記したが、いずれも文献値と良く一致した。

### 3.2. 芳香族ニトロ化合物についての測定

Table 2 に測定結果をまとめて示す。表中第 3 列の圧力は本実験で測定した圧力範囲を示す。常圧 (1 atm) 付近で分解する試料については 260 mmHg 以下の測定で得られた値に基づいて、1 atm に外挿してその沸点とした。

沸点は、一般に分子量が大きくなると高くなるが、

Table 1 Comparison of the boiling points and the heats of vaporization for known compounds

sample	boiling point (°C)		$\Delta H_v$ (Kcal/mol)	
	present method	literature <sup>31</sup>	present method	literature <sup>31</sup>
naphthalene	218	218	11.2	11.8
benzoic acid	250	249	14.9	14.7
acetanilide	302	305	15.8	15.1

Table 2 Thermochemical data of vaporization of aromatic nitro compounds

sample	molecular weight	pressure (mmHg)	boiling point (°C)		$\Delta H_v$ (kcal/mol)	$\Delta S_v$ (e. u.)	$\ln P = -A \times 10^3/T + B$	
			present	literature <sup>1)</sup>			A	B
mononitrotoluenes								
o-	137	61-765	222	221.7	12.3	24.8	6.165	19.09
m-	137	54-767	233	232.6	11.8	23.3	5.955	18.40
p-	137	42-767	238	238.5	12.2	23.9	6.08	18.53
2,4-dinitrotoluene	182	26-762	304	300(dec.)	15.6	27.0	7.86	20.26
1,8-dinitronaphthalene	218	17-99	439*		18.8	26.4	9.445	19.90
1,5-dinitronaphthalene	218	18-762	369		17.9	27.9	8.985	20.63
1-R-2,4,6-trinitrobenzenes								
R = -H	213	19-771	353	315(dec.)	16.9	27.0	8.51	20.23
-CH <sub>3</sub>	227	18-258	338*	300	18.3	29.9	9.19	21.68
-OCH <sub>3</sub>	243	13-63	344*		19.4	31.4	9.78	22.48
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	257	7-59	345*		18.8	30.4	9.47	21.96
-Cl	247.5	23-765	353	395-397	17.3	27.6	8.68	20.50
-NH <sub>2</sub>	228	5-61	390*	(dec.)	20.9	31.5	10.50	22.47

\* determined by extrapolation of the linear Clapeyron-Clausius ( $\ln P$  vs.  $1/T$ ) plot to 760 mmHg

本実験の結果も一部の例外を除いて、分子量の大きい試料が高い。試料が安定で、通常の測定法で測定される化合物（例えばモノニトロトルエン）についての文献値は本法の結果と良く一致しているが、トリニトロ化合物については、過去に測定された結果とは著しく異なっているものが多い。

2,4,6-トリニトロトルエン (TNT) の沸点については他の値 345°C (Robertson<sup>9)</sup>) も報告されているが、この値が本法の測定値に近い。

蒸発熱もニトロ基の数が大きいものが大きい。TNT の蒸発熱として Robertson<sup>9)</sup> は 17.5 kcal/mol, Edwards<sup>9)</sup> は 22.7 kcal/mol の値を報告しているが、本法の結果 (18.3 kcal/mol) は前者に近い値となった。

表の第 7 列には沸点における蒸発のエントロピー変化 ( $\Delta S_v = \Delta H_v/T_b$ ) を示した。この値は正常な液体即ち液相において、水素結合などによって分子相互間の拘束を受けない液体については、Trouton の法則により  $\Delta S_v = 21$  cal/deg · mol となることが知られている。

本実験の結果ではいずれも  $\Delta S_v > 21$  となり、液相における分子の自由度がかなり制限されていることがわかる。またこの値はモノニトロ化合物 ( $\Delta S_v = 24$ )、ジニトロ化合物 ( $\Delta S_v = 27$ )、トリニトロ化合物 ( $\Delta S_v = 27 \sim 30$ ) のように、ニトロ基の数により分類することが出来る。即ちニトロ基の数の多いものほど液相における分子間の相互作用が大きいことを示す。

特にトリニトロ化合物中で  $\Delta S_v = 30$  となる試料は、

いずれも常圧では沸点より低い温度で分解する試料であり、分子間の拘束を解く前に分子相互間の反応、例えばニトロ基と他の原子団との酸化還元反応等が起きて、分解反応へと移るものと推定されて興味深い。

表中最後の 2 列は蒸気圧と温度の関係を示す Clapeyron-Clausius 式  $\ln P = -A \times 10^3/T + B$  ( $P$ : mmHg) の定数  $A$ ,  $B$  で、この値を用いて、種々の温度における蒸気圧を  $\pm 1\%$  以内の誤差範囲で計算することが出来る。

なおピクリン酸については、圧力 30 mmHg でも低温分解<sup>10)</sup>の発熱ピークがあらわれるので、さらに低い圧力下で測定しなければならないが、本実験では測定しなかった。

#### 4. 結論

DTA 法により芳香族ニトロ化合物の沸点、蒸発熱等を正確に測定することが出来た。ニトロ基の数が多いた試料は分子量も大きくなるから高い沸点を示し、蒸発熱も大きい値を持つ。

ニトロ化合物の沸点における蒸発のエントロピー変化は正常液体の値よりも大きく、液相における分子の自由度が制限されていることがわかる。この傾向はニトロ基の数が多いた試料ほど大である。特にトリニトロ化合物の中でも、常圧においては沸点より低い温度で分解する試料のエントロピー変化が大きいのは興味深い。

#### 文 献

- 1) 原泰毅, 江田博, 長田英世, 工火, 36, 255(1975)

- 2) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives" vol. 1, Pergamon, Oxford (1967) p. 428
- 3) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 I, 丸善 (1967) p. 160
- 4) 同上, 基礎編 II, p. 916, p. 919
- 5) A. J. B. Robertson, Trans. Faraday Soc., 44, 977 (1948)
- 6) G. Edwards, *ibid.*, 46, 423 (1950)
- 7) 原泰毅, 江田博, 長田英世, 工火, 36, 66, (1975)

---

**The thermal reactivities of nitro compounds. IX. The measurements of the boiling points and the heats of vaporization of aromatic nitro compounds**

by Y. Hara and H. Osada

The boiling points and the heats of vaporization of aromatic nitro compounds were measured by differential thermal analysis.

Some of these compounds decompose at a lower temperature than the boiling points of them, so which were determined by extrapolation of the linear Clapeyron-Clausius ( $\ln P$  vs.  $1/T$ ) plot to 760 mmHg.

Those compounds which have more than one  $-\text{NO}_2$  groups have higher boiling points and relatively larger heats of vaporization. The changes in entropies of vaporization of these compounds at their normal boiling points are higher than the average value of 21 e. u., showing that the interaction between molecules in the liquid results in a considerable restriction to the freedom of the molecules of the liquid. It is interesting that the molecules which have the high entropy values decompose at lower temperatures than the boiling points.

(Department of Environmental Science, Kyushu Institute of Technology, Sensui, Tobata, Kitakyushu, Japan)