

凝縮系加成性則とその危険性予測への応用（第1報）

火薬類と関連化合物

伊地知哲朗*, 大内博史*, 田村昌三*, 吉田忠雄*

火薬類および爆発性物質の危険性を評価するに当たり、計算によって各種の危険性ファクターを予測することは非常に有効な手段である。本報告では、爆発熱の計算に必要な生成熱の推定を凝縮系のグループ加成性則を用いて行った。その結果、液体や固体の爆発性物質の生成熱を危険性予測に必要な精度をもって推定することができた。

1. はじめに

爆発性物質の危険性や火薬類の計算による性能の予備的評価のためには爆発熱の知識が必要である^{1) 2) 3)}。爆発熱の推定のためには爆発物の生成熱が必要である。爆発物の生成熱の一部は文献^{4) 5) 6) 9) 10) 11) 12)}に記載されているが、新しい物質については記載されていない場合が多い。文献に記載されていない物質の生成熱は燃焼熱量計等を用いて、燃焼熱の実測値から計算して求めることができる⁹⁾。しかし実際には簡単ではない。

生成熱既知の物質の化学構造に関する知見から生成熱を推定するグループ加成性則^{11) 13)}は生成熱を得るための一つの有効な手段である。加成性則にはBenson¹⁴⁾によるグループ値が良く使われている。しかし、このグループ値は、気相の値であり、実際の爆発性物質の多くは凝縮相であるために気化熱等の補正が必要となる。

一方、爆発物を構成する特徴的なグループ値は気相での値を得ることが困難である。したがって、気相でのグループ値を用いている限りは爆発性物質の生成熱を推定できない場合が多い。

筆者らは爆発危険性の研究を行ってきた¹⁵⁾。当報告においては、この一環として凝縮系のグループ値を求め、これを用いて火薬類及び関連化合物の生成熱推定に適用した結果について述べる。

2. 用いたグループ値及び補正値

凝縮系グループ値は生成熱既知の化合物の生成熱から算出した。オルト補正及び安定化補正についても同

様である。用いた値はTable 1及び2に記した。

3. 結果と考察

3.1 計算値と実測値の比較

Table 3に凝縮系グループを用いて計算した火薬類及び関連化合物の標準生成エンタルピー ($\Delta H_f^\circ \text{calc.}$) と対応する実測値 ($\Delta H_f^\circ \text{obs.}$) を記した。この生成熱を危険性予測に用いる場合には誤差を100 cal/g程度以内におさえることが望ましい。cal/g単位で $\Delta H_f^\circ (\text{obs})$ を $\Delta H_f^\circ (\text{calc})$ に対してプロットしたものがFig. 1である。計算したすべての値が100 cal/g以内の誤差におさまっている。50 cal/g以上の誤差がでたのは2, 3, 4, 6-テトラニトロアニリン、2-ニトロエタノール、3, 5-ジニトロアニリン、ジベンタエリトリールヘキサナイトレート¹⁶⁾の4つである。この誤差原因の解明は今後の検討をまたなければならない。

$\Delta H_f^\circ (\text{calc})$ と $\Delta H_f^\circ (\text{obs})$ の差の平均は15.2 cal/gであった。これに対して同じ物質に対する実測値相互の差の平均は13.7 cal/gであった。

3.2 グループ昇華熱と融解熱

不安定物質には固体の物質が多く、まれに液体、さらにまれに気体のものがある。相の異なるグループ値を用いた場合にどの程度の誤差がでるかを見るために単位重量当たりのグループの昇華熱及び融解熱を算出した。その結果がTable 4である。

昇華熱はかなり大きいので気体のグループ値を用いて算出した固体の化合物の生成熱はかなり過大となる。

これに対して液相でのグループ値を用いて固体の化合物の生成熱を推定する場合にはその誤差は大きくて30 cal/g程度であり、許容できる範囲である。従って固体の化合物の生成熱の推定に当たって固体のグループ値がない場合には一部液体のグループ値を用いても危険性予測を目的とする場合には問題とはならないといえ

昭和58年5月31日受理

*東京大学工学部反応化学科

〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

TEL 03-812-2111 内線 7293

Table 1 Group contributions to ΔH_f°

No.	Group	Contributions to ΔH_f° (kcal/mol)			
		gas	liquid	solid	
1	$C_B - (H)$	3.30	1.95	1.55	
2	$C_B - (NO_2)$	-1.19	-5.95	-6.77	-5.02 tri-nitro*
3	$C_B - (CH_3)$		-6.84	-6.47	
6	$C_B - (OH)$	-38.8		-47.25	
9	$C_B - (NH_2)$		-2.27	-2.28	
10	$C_B - (N)$	-0.5	-1.00		
12	$C_B - (Cl)$	-3.8	-7.19	-7.52	
22	$C - (N)(H)_2$	-10.08	-10.00		
28	$N - (H)(C)_2$	-16.3			
31	$C - (H)_2 (C)$	-10.2	-11.58	-11.92	
32	$C - (H)_2 (C)_2$	-4.93	-6.11	-6.33	
33	$C - (C)(NO_2)(H)_2$	-15.8	-22.74	-21.00	
34	$C - (C)_2 (NO_2)(H)$		-19.93		
35	$C - (C)_2 (NO_2)$		-20.02		
36	$C - (NO_2)_2 (C)_2$			-18.14	
37	$C - (NO_2)_2 (C)(H)$	-14.9		-28.85	
39	$C - (H)_2 (O)$	-10.08	-27.01		
40	$O - (NO_2)(C)$	-19.4	-8.78		-5.09 poly-nitrate**
41	$C - (C)(H)_2 (O)$	-8.1	-24.84		
42	$C - (C)_2 (H)(O)$	-7.2	-22.86		
43	$C - (C)_2 (O)$	-6.6	-21.12		
44	$C - (C)_2$	0.5	1.33	2.91	
53	$N - (NO_2)(C)_2$			2.16	
54	$C - (N)_2 (H)_2$			2.74	
55	$C - (H)_2 (N)$	-10.08	-10.00		
56	$C - (OH)(C)(H)_2$		-54.84	-56.04	
57	$C - (C)(H)_2 (N)$		-4.83		
58	$N - (H)_2 (C)$		-1.03		
68	$O - (C)_2$		6.09		
69	$C_B - (C_B)$			2.24	
71	$C_d - (C_B)(H)$		6.09		
74	$C - (N)(C)(H)_2$		-6.33		
75	$N - (C)_2$		3.21		

* the value of $[C_B - (NO_2)]$ (s) for trinitrobenzene derivatives** the value of $[O - (NO_2)(C)]$ (s) for solid polynitrate estersTable 2 Correction values to ΔH_f° 198

No.	Effect	Correction values to ΔH_f° (kcal/mol)		
		liquid	solid	Source
1	ORTHO (NO_2 , NO_2)		8.49	o-Dinitrobenzene
2	ORTHO (NO_2 , CH_3)	4.75	1.5	o-Nitrotoluene, 2,4-Dinitrotoluene
3	ORTHO (NO_2 , OH)		2.4	o-Nitrophenol
4	ORTHO (NH_2 , NO_2)		2.05	o-Nitroaniline
5	ORTHO (Cl , NO_2)		13.58	2,4,6-Trinitrochlorobenzene
6	STAB (NO_2 , NH_2) *		-5.54	p-Nitroaniline

* Stabilization by the hydrogen bonding between NO_2 and NH_2 groups

よう。

3.3 爆発熱推定への応用

REITP 2³⁾ は混合危険の予測プログラムであるが、火薬類の爆発熱の予測機能も持っている。ただし、予測すべき物質の生成熱が必要である。生成熱の実測値の得られていない火薬類の爆発熱の推定は本報告

の方法と REITP 2 とを組み合わせる。行なうことができる。

凝縮系加成性則から生成熱を推定した化合物火薬類は 1, 3, 5, 5-テトラニトロ-1, 3-ジアゾシクロヘキサン, 1, 3, 3, 5, 7, 7-ヘキサニトロ-1, 5-ジアゾシクロオクタン, ヘキサニトロベンゼン, ペンタニト

Table 3 Calculated and observed ΔH_f° for explosives and their related compounds

I. Aromatic nitrocompounds

Compound	ΔH_f° (kcal/mol)	
	calc (state)	obs. (state)
NB	3.8 (l)	3.8 (l) ⁴¹ , 3.1 (l) ³⁰
1,3-DNB	-7.3 (s)	-3.0 (s) ³⁰ , -8.10 (s) ⁴²
1,3,5-TNB	-10.38 (s)	-4.9 (s) ³⁰ , -10.4 (s) ⁴² -7.93 (s) ³⁰
2-NT (l)	-0.24 (l)	-2.0 (l) ³⁰ , -0.4 (l) ³⁰
3-NT (l)	-4.98 (l)	-6.1 (l) ³⁰ , -6.0 (l) ³⁰
4-NT (s)	-7.0 (s)	-10.4 (s) ³⁰ , -8.6 (s) ³⁰
2,3-DNT (s)	-5.34 (s)	-5.4 (s) ³⁰
2,4-DNT (s)	-13.83 (s)	-12.2 (s) ³⁰ , -17.10 (s) ⁴²
2,5-DNT (s)	-13.83 (s)	-9.8 (s) ³⁰
2,6-DNT (s)	-12.33 (s)	-10.7 (s) ³⁰ , -12.2 (s) ⁴²
3,4-DNT (s)	-6.85 (s)	-5.1 (s) ³⁰
3,5-DNT (s)	-15.33 (s)	-12.0 (s) ³⁰
2,4,6-TNT (s)	-15.41 (s)	-10.2 (s) ³⁰ , -13.5 (s) ³⁰ -15 (s) ⁵² , -16.3 (s) ⁴²
2-NPh (s)	-45.38 (s)	-47.3 (s) ³⁰ , -46.4 (s) ³⁰ -50.3 (s) ³⁰
4-NPh (s)	-47.78 (s)	-50.1 (s) ³⁰ , -46.4 (s) ³⁰
2,4-DNPh (s)	-52.11 (s)	-53.7 (s) ³⁰ , -55.63 (s) ⁴²
2,6-DNPh (s)	-49.71 (s)	-50.17 (s) ⁴²
2,4,6-TNPh (s)	-54.39 (s)	-47.1 (s) ³⁰ , -51.23 (s) ⁴² -51.3 (s) ⁵² , -50.64 (s) ³⁰
2-NA (s)	-6.29 (s)	-6.3 (s) ⁴²
3-NA (s)	-9.58 (s)	-6.8 (s) ⁴²
4-NA (s)	-9.58 (s)	-9.91 (s) ⁴²
2,4,5-TNA (s)	-15.64 (s)	-16.0 (s) ³⁰
2,3,4,5-TENA (s)	-2.24 (s)	-6.96 (s) ³⁰ , -11.69 (s) ³⁰ 21.5 (s) ³⁰
2,4,6-TNCB (s)	6.91 (s)	10.0 (s) ³⁰
DATB (s)	-20.42 (s)	-23.6 (s) ⁵²
TATB (s)	-26.16 (s)	-36.85 (s) ⁵²
HNS (s)	24.92 (s)	18.7 (s) ⁵²
HNDA (s)	15.63 (s)	12.27 (s) ³⁰
TNMX (s)	-30.00 (s)	-21.8 (s) ³⁰ , -24.53 (s) ⁴²
2,3-DNA (s)	-6.18 (s)	-2.8 (s) ⁴²
2,4-DNA (s)	-14.67 (s)	-16.25 (s) ⁴²
2,5-DNA (s)	-14.67 (s)	-10.6 (s) ⁴²
2,6-DNA (s)	-12.61 (s)	-12.1 (s) ⁴²
3,4-DNA (s)	-8.24 (s)	-7.8 (s) ⁴²
3,5-DNA (s)	-17.18 (s)	-7.3 (s) ⁴²

II. Aliphatic nitrocompounds

Compound	ΔH_f° (kcal/mol)	
	calc (state)	obs. (state)
NEt	-34.32 (1)	-34.32 (1) ⁴⁾
1-NPr	-40.43 (1)	-40.35 (1) ⁴⁾
2-NPr	-43.09 (1)	-43.09 (1) ⁴⁾
1-NBu	-46.54 (1)	-46.0 (1) ⁴⁾
2-NBu	-49.2 (1)	-49.59 (1) ⁴⁾
NEOL	-77.58 (1)	-83.83 (1) ⁴⁾
2,2-NMPOL	-98.02 (1)	-98.02 (1) ⁴⁾
3-NBOL	-92.46 (1)	-93.2 (1) ⁴⁾
1,2-DNEt	-42.00 (s)	-42.00 (s) ⁴⁾
1,1-DNEt	-40.77 (s)	-40.77 (s) ⁴⁾
1,3-DNEt	-48.33 (s)	-53.51 (s) ⁴⁾
2,2-DNPr	-44.87 (s)	-44.87 (s) ⁴⁾

III. Nitrate ester compounds

Compound	ΔH_f° (kcal/mol)	
	calc (state)	obs. (state)
Me N	-35.79 (1)	-35. (1) ¹⁰⁾ , -37.26 (1) ⁴⁾
Et N	-45.2 (1)	-43.4 (1) ¹⁰⁾ , -45.5 (1) ⁴⁾
1-Pr N	-51.31 (1)	-51.26 (1) ⁴⁾
2-Pr N	-54.8 (1)	-54.91 (1) ⁴⁾
EGDN (Ng)	-61.86 (1)	-55.77 (1) ¹⁰⁾
DEGN (Diethylene glycol dinitrate)	-105.45 (1)	-99.4 (1) ¹⁰⁾ , -99.3 (1) ¹⁰⁾
NG	-90.81 (1)	-90.8 (1) ¹⁰⁾ , -83.71 (1) ¹⁰⁾
PETN	-122.39 (1)	-128.7 (s) ¹⁰⁾ , -122.41 (s) ¹⁰⁾
DPEHN (Dipentaerythrytol hexanitrate)	-176.83 (1)	-210. (s) ¹⁰⁾

IV. Nitrazine compounds

Compound	ΔH_f° (kcal/mol)	
	calc (state)	obs. (state)
NU	-62.20 (s)	-65.05 (s) ¹⁰⁾ , -67.2 (s) ¹⁰⁾
RDX	14.7 (s)	20.86 (s) ¹⁰⁾ , 14.71 (s) ¹⁰⁾ 14.7 (s) ¹⁰⁾
HMX	19.6 (s)	17.93 (s) ¹⁰⁾ , 11.3 (s) ¹⁰⁾

ロアニリン、及びペンタニトロベンゼンである。比較に用いた生成熱の既知の化合物類は RDX, HMX, TNT, PETN, 及びヘキサニトロ スチルベンである。

それらの火薬類の爆発熱の実測値と推定値を Table 5 に示した。ヘキサニトロベンゼンは現在までの火薬類のうち最高の爆速を持つことが知られている ¹⁰⁾。

ペンタニトロベンゼン及びペンタニトロアニリンはその関連物質である。その他は最近合成され話題とな

っている物質である。凝縮系加成性則適用の結果、ヘキサニトロベンゼンは爆発熱が最大で、高密度であることにもよるが、爆発熱の点からも高爆速であることが期待できる。ペンタニトロアニリン及びペンタニトロベンゼンは同じ爆発熱を示すが、これらは PETN 程度の爆発熱をもつであろうことが期待できる。ヘキサニトロ スチルベン は爆発熱はあまり大きくないが、熱安定性が良いために注目されたものであろう。

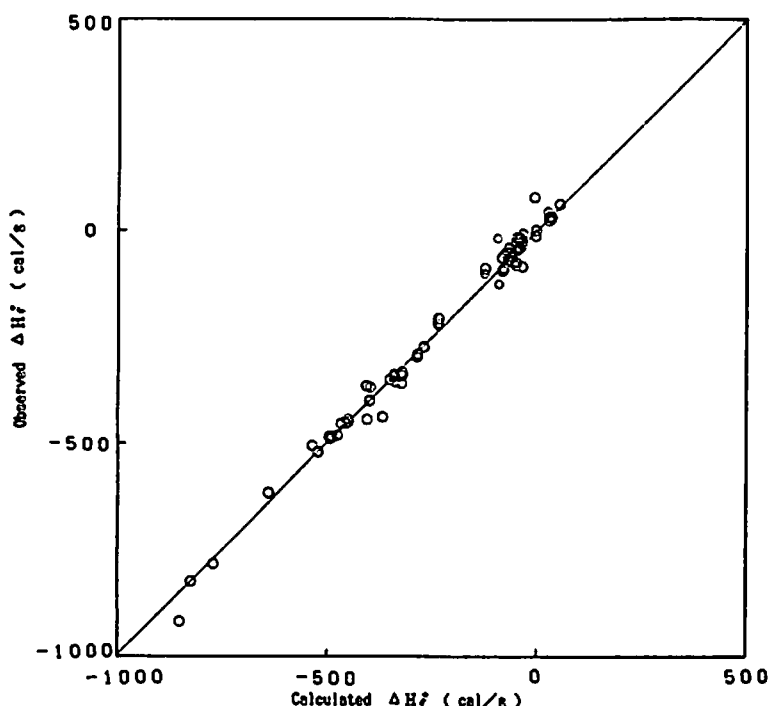


Fig.1 Correlation between observed and calculated heats of formation

Table 4 Group contributions to heats of sublimation and fusion

Group	MW of group	contributions to ΔH_f° (cal/g)	
		sublimation	fusion
$C_a - (H)$	13	134	30
$C_a - (NO_2)$	59	95	3.4
$C_a - (NO_2)$			33 (trinitro)
$C_a - (CH_3)$	27	73	14
$C_a - (OH)$	29	291	26
$C_a - (NH_2)$	28	235	0
$C_a - (Cl)$	41.5	239	7
$C - (H)_2 (C)$	15	58	12
$C - (C)(NO_2)(H)_2$	60	67	-29
$O - (NO_2)(C)$	62	-214	-27 (polynitrate)

文 献

- 1) W. H. Seaton, E. Freedman and D.N. Treweek, "CHETAH-the ASTM Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program", ASTM DS 51 (1978)
- 2) 新井充, 遠山和広, 田村昌三, 吉田忠雄, "CHETAH プログラムによる最大分解熱と火薬性能との相関", 工業火薬, 41, 293 (1980)
- 3) 大内博史, 宇田川玲子, 吉田忠雄, "混合危険予

測改良プログラム REITP 2 とその性能", 安全工学, 22, 12 (1983)

- 4) J. D. Cox and G. Pilpher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London (1970)
- 5) B. M. Dobratz, "LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosive Simulants", UCRL-52997, Lawrence Livermore Laboratory (1981)

Table 5 Estimated heat of formation and detonation
for explosives

Compound	ΔH_f° (kcal/mol)	$Q_{\text{REITPE}}^{\text{OFF}}$ (kcal/g)
Pentanitrobenzene	-15.3	1.38
Pentanitroaniline	5.16	1.38
Hexanitrobenzene	-17.76	1.49
1,3,5,5-Tetranitro- 1,3-diazocyclohexane	-20.74	1.30
1,3,3,5,7,7-Hexanitro- 1,5-diazocyclooctane	-51.28	1.30
RDX	14.7	1.33 (1.42) *
HMX	19.6	1.30 (1.37) *
TNT	-15.48	1.01 (1.02) *
PETN	-122.39	1.41 (1.37) *
Hexanitrostilbene	24.92	1.01

* Observed values ⁵¹

Abbreviations	Name of compound	Abbreviations	Name of compound
NB	Nitrobenzene	NEt	Nitroethane
DNB	Dinitrobenzene	NPr	Nitropropane
TNB	Trinitrobenzene	NBu	Nitrobutane
TENB	Tetranitrobenzene	NEOL	Nitroethanol
PNB	Pentanitrobenzene	NMPOL	Nitroethylpropanol
HNB	Hexanitrobenzene	NBOL	Nitrobutanol
NT	Nitrotoluene	DNEt	Dinitroethane
DNT	Dinitrotoluene	DNPr	Dinitropropane
TNT	Trinitrotoluene	Me N	Methylnitrate
NPh	Nitrophenol	Et N	Ethylnitrate
DNPh	Dinitrophenol	1-Pr N	Propylnitrate
TNPh	Trinitrophenol	EGDN	Ethyleneglycoldinitrate
NA	Nitroaniline	DEGN	Diethylene glycol tetranitrate
DNA	Dinitroaniline	NG	Glycerol trinitrate (Nitroglycerin)
TNA	Trinitroaniline	PETN	Pentaerythritol tetranitrate
TENA	Tetranitroaniline	DPEHN	Dipentaerythritol hexanitrate
TNCB	Trinitrochlorobenzene	NU	Nitrourea
DATB	2,4,6-Trinitro-1,3-benzenediamine	RDX	Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine
TATB	2,4,6-Trinitro-1,3,5-benzenetriamine	HMX	Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine
HNDPA	Hexanitrodiphenylamine		
TNMX	Trinitro-m-xylene		
HNS	Hexanitrostilbene		

6) T. R. Gibbs and A. Popolato, "LASL Explosive Property Data", University of California Press, Berkeley (1980)

7) S. W. Benson, "Thermochemical Kinetics", New York (1976)

8) 吉田忠雄, 田村昌三, 伊藤葵, 新井充, 大内博史,

- “化学薬品の安全，反応性化学薬品の火災，爆発危険性の評価と対策”，大成出版社（1982）
- 9) 日本化学会編，“化学便覧，基礎編”，丸善（1973）
- 10) 工業火薬協会編，“工業火薬ハンドブック”，共立出版（1966）
- 11) W. E. Garner and C. L. Abernethy, "Heats of Combustion and Formation of Nitro- compounds. Part 1. — Benzene, Toluene, Phenol and Methylaniline Series.", *Proc. Roy. Soc. A*, 99, 213 (1921)
- 12) D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr, and G. C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", John Wiley & Sons, London (1969)
- 13) 米田幸夫，“ケモグラム 1”，丸善（1972）
- 14) L. R. Rothstein and R. Peterson, "Predicting High Explosive Detonation Velocities from their Composition and Structure", *Propellants and Explosives*, 4, 56 (1979)
- 15) R. Meyer, "Explosives", Verlag Chemie, Weinheim (1977)

Application of the Condensed Phase Additivity Rule in Estimation of Hazardous Properties of Energetic Materials (I) Explosives and Their Related Compounds

by Tetsuro IJICHI*, Hiroshi OUCHI*, Masamitsu TAMURA* and Tadao YOSHIDA*

Group contributions to ΔH_f° at liquid and solid states have been derived from suitable base compounds and have been used for the estimation of ΔH_f° of explosives and their related nitro and nitrate compounds by the additivity rule. Agreement between calculated and observed values were good enough to estimate the hazardous properties of energetic materials.

The group contributions to the heats of sublimation used here were scattered between -214 ($O-(NO_2)(C)$) and 291 ($C_B-(OH)$) cal/g, although those to the heats of fusion being only between -29 ($C-(C)(NO_2)(H)_2$) and 33 ($C_B-(NO_2)$ (trinitro)) cal/g. From these results the group contributions to ΔH_f° at liquid state may be able to be partly used to estimate ΔH_f° for solid nitro compounds.

ΔH_f° and heats of detonation for some interesting explosives were estimated and compared with those for popular high explosives.

(*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering,
The University of Tokyo. Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan)