

# 火薬類の平均結合エネルギーと ニトロ基の結合エネルギーに就て

(昭和 21 年 12 月 10 日受理)

會員 疋 田 強\*

1-1. 一般に分子の安定度はその分子を構成する元素の単原子よりその分子を生成する時に生ずる熱量で測り得る。これは原基生成熱と呼ばれ通常一瓦分子に対する値 (kcal/mol) にて表はされる。之は逆に云ふと分子を破壊して構成各原子に迄分解するに要する熱量即ち原子化熱である。併し普通我々は標準状態の元素より分子を作る時の熱量を単に生成熱と呼んで用ひてゐる。従て、原基生成熱を求めるには生成熱に構成各元素の原子化熱を加算すれば良い。原子化熱の値は直接熱化学的又は分光學的測定により求められるが固態炭素の如く正確な數値の得られぬものも若干ある。

参考の爲表 1 に Rossini の原子化熱を掲げる。

表 1. 単原子気体より標準状態の元素を作る時の生成熱 (kcal/mol)

H	51.7	Cs	18.8	N	85.1	Se	61.0
Li	39.0	C	124.3	P	31.6	F	31.8
Na	25.9	Si	85.0	As	30.3	Cl	28.9
K	19.8	Ge	85.0	O	59.1	Br	26.9
Rb	18.9	Sn	78.0	S	66.3	I	25.6
Hg	14.6	Pb	47.5	Ag	68.0	Cu	81.2
Ca	47.8	Ba	49.0	Cd	26.8	Tl	40.0

1-2. 多數の分子の生成熱の値を調べると種々規則性があり、これより原子間の結合エネルギーの加

1-3. 表 2. 爆發性分子の原基生成熱と平均結合エネルギー (kcal/mol)

No.	名 稱	分子式	生成熱	原基生成熱	結合手數	平均結合エネルギー
1	硝 酸 二 チ ル	$C_2H_7NO_3$	33.7	803.2	10	80.3
2	ニ ト ロ グ リ コ ール	$C_2H_4N_2O_4$	56.0	1036.2	13	79.8
3	ヂ ニ ト ロ グ リ セ リ ン	$C_3H_5N_2O_7$	109.3	1376.3	17	80.9
4	ニ ト ロ グ リ セ リ ン	$C_3H_3N_3O_3$	82.7	1501.3	19	79.0
5	ペ ン ト リ ッ ト	$C_5H_8N_4O_{12}$	123.0	2207.7	28	79.0
6	ニ ト ロ マ ン ニ ッ ト	$C_6H_8N_8O_{18}$	152.0	2885.8	37	78.2
7	綿 薬 (N=13.48%)	$C_{24}H_{28}O_{12}N_{11}$	657.0	8558.0	110	77.8

\* 東京大學第一工學部火薬學教室

1) Bichowsky, Rossini. "Thermochemistry of the chemical Substances" New York 1936.

成性が推測される。二原子分子ではその結合エネルギーは解離熱の測定により得られるが、多原子分子では全體の原子解離熱即ち分子内結合エネルギーの總和が求められるのみで個々の結合手の結合エネルギーは適當な假定の下に平均的な値が得られるのみである。併しかくの如くして多くの結合エネルギーが求められ、之等の値を分子内の凡ての結合手に就き加算する事により分子の生成熱が可成り正確に求められるに至つてゐる。此際特に注意せねばならぬ事は之等の結合エネルギーの値は完全な共有型結合の分子にのみ適用し得る事、及び結合エネルギーの値は分子内のその結合を破るに必要なエネルギーではなくて全結合を破るに要するエネルギーの平均値である事である (Pauling)。

今、多數の爆發性分子に就て原基生成熱を求め、この値を全結合手數で除して一結合當りの平均結合エネルギーを算出して見る。勿論之等分子の多くは共有結合のみから成る分子ではなく半極結合、イオン結合を含む物が多い故こゝに求めた結合エネルギーには之等結合のイオン化エネルギー(共鳴エネルギー)をも包括する事となる。又二重及三重結合をも一結合手と見做す故之等の多い分子では必然的に平均結合エネルギーも大となる。

8	"	(N=11.97%)	$C_{21}H_{31}O_{28}N_9$	723.0	8321.0	106	78.5
9	"	(N=10.18%)	$C_{24}H_{32}O_{34}N_7$	774.0	8063.0	102	79.1
10	セルロース		$C_{24}H_{40}O_{20}$	—	7141.0	88	82.3
11	ニトロメタン		$CH_3NO_2$	25.6	508.3	6	84.6
12	ニトロエタン		$C_2H_5NO_2$	35.4	745.8	9	83.0
13	ニトロプロパン		$C_3H_7NO_2$	42.1	980.2	12	82.0
14	テトラニトロメタン		$CN_4O_8$	4.7	942.2	12	78.6
15	ヘキソゲン		$C_6H_7N_6O_6$	-21.3	1527.0	21	72.6
16	ニトロベンゼン		$C_6H_5NO_2$	6.2	1213.8	14	86.8
17	デニトロベンゼン	$\left\{ \begin{array}{l} o \\ m \\ p \end{array} \right.$	$C_6H_4N_2O_4$	-2.5	1361.7	16	85.2
				4.0	1363.2		85.3
				5.6	1364.8		85.4
18	symトリニトロベンゼン		$C_6H_3N_3O_6$	2.3	1510.8	18	84.0
19	unsym "		"	-12.4	1498.4	18	83.4
20	モノニトロトルエン	$\left\{ \begin{array}{l} o \\ p \end{array} \right.$	$C_7H_7NO_2$	8.1	1443.7	17	85.1
				17.3	1452.6		85.6
21	デニトロトルエン		$C_7H_3N_2O_4$	6.9	1593.8	19	84.0
22	αトリニトロトルエン		$C_7H_7N_3O_6$	13.0	1751.5	21	83.5
23	ピクリン酸		$C_6H_3N_6O_7$	53.5	1623.4	19	85.5
24	テトラニトロアニリン		$C_6H_3N_5O_8$	8.5	1807.7	22	82.1
25	テトリール		$C_7H_7N_2O_8$	-9.3	2017.6	25	80.6
26	ヘキシール		$C_{12}H_7N_7O_{12}$	-19.6	3035.4	37	83.0
27	シアムールトリアザイド		$C_4N_{12}$	-222.0	1172.1	15	78.2
28	ヘキサメチレントリ バオキシドテアミン		$C_6H_{12}O_6N_2$	80.0	1971.0	27	73.0
29	トリチクロアセトン スーパーオキサイド		$C_3H_{18}O_6$	22.0	2425.9	33	73.7
30	鉛アザイド		$PbN_4$	-112.0	446.1	6	74.3
31	水銀アザイド		$HgN_2$	-64.5	205.4	3	68.5
32	三窒化窒素		$NCI_3$	-54.7	117.1	3	39.0

(其他約 40 種の物質に就き計算したが省略する)

(表中生成熱の数値は山家氏他「熱化学表」本誌 11, 58 (1942) による)

1-4. 表2の計算結果に見られる特徴を挙げると

- 1) 爆発性化合物の平均結合エネルギーは殆ど 70~85kcal の範囲にある。
- 2) 三窒化窒素は特別に小でその不安定を証明する。
- 3) 硝酸エステル類の平均結合エネルギーは約 79±1 kcal 程度であり、
- 4) 芳香族ニトロ化合物では 80~85kcal 程度でエステルより大きい。之はベンゼン環の共鳴効果による安定化の爲であろう。
- 5) 一般に同系統の化合物ではニトロ基の数が増すにつれ規則的に平均結合エネルギーは減少してゐる。通常の生成熱ではこの様な規則性は全く見られない。併し一化合物の異性体間では通常の生成熱に

並行して平均結合エネルギーも變化する。

6) 芳香族化合物の内系統別に平均エネルギーの大小を見ると凡そ次の順序である。

フェノール系 > ベンゼン系 >

トルエン系 > アニリン系

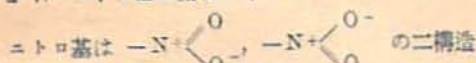
芳香族で最も結合エネルギーが小さいのはトリニトロトリアチドベンゼン (76.5kcal) 次でテトリール及びテトラニトロアニリンである。

7) ヘキソゲン、ヘキサメチレントリバオキサイドテアミン等が 73 kcal 程度の低い値を示すのは注目される。

扱以上の如く分子全體として眺めた時の平均結合エネルギーなる値は通常の生成熱よりも分子本來の安定性を良く表現するものと考へられるが之を以て

爆発性乃至は熱安定性の基準とすることは勿論出来ぬ。この値は飽和も分子本来の而も平均的な値にすぎないが爆発とか発火とかの現象では、最初の結合破壊の生ずる事は勿論必要であるが問題は寧ろ其後の発展過程(例へば連鎖の傳播、種々の觸媒作用等)に存するのである事を思へば感度、發火點等の測定値と良く平行關係を示さぬのは當然とも云へる。實際、新美氏の測定された起爆反應の活性化エネルギーとも又著者の測定した限界發火點とも餘り良く平行關係はない。併し通常の生成熱で平行關係を調べた時に見られる如き著しい不一致は存在しない。例へばベントリット、ニトロマンニット等は感度、發火點共に低いのに生成熱は夫々 123, 及び 152 kcal で著しく大きく、生成熱の負であるモノニトロナフタリン(-8.7) デニトロベンゼン(-2.5)等は實際上安定である。平均結合エネルギーの値は前者は夫々 79 及 78.2, 後者は 85.7 及 85.2 kcal/mol である。

2-1. ニトロ基の結合エネルギー



間に共鳴してゐるものと考へられるが、かくの如く形式荷電を持つてゐるものはイオンの持つターロンエネルギーが存在するので計算が面倒となりニトロ基の結合エネルギーの値は現在不明の儘になつてゐる。元來、結合エネルギーの値は全部共有結合から成る分子で而も確實に只一つの構造をとり得るのみの物質に就て算出せられたものであり、又その様な物質の生成熱を結合エネルギーの値より算出するのである。又共鳴構造を持つ分子の場合は原基生成熱と結合エネルギーの差がその分子の共鳴エネルギーと見做されるが、この場合にも形式荷電を持つ分子では共鳴エネルギーは不明となる。従つてニトロ基の結合エネルギーは正確には不明であるが今試みに上に計算した原基生成熱と既知の原子間結合エネルギーの値からニトロ基の含むエネルギー(共鳴エネルギー及ターロンエネルギーを含めて)を二三の物質につき計算して見よう。原子間結合エネルギーは Pauling の値を採る事とする。

表 3. 原子間結合エネルギー (kcal/mol)

C-H	87.3	O-H	110.2
C-C	58.6	C-N	48.6
C=C	100.0	N-H	83.7

- 1) 新美致義, 火兵 32 432 (1939).  
2) 未發表



1) 先づニトロ基以外に共鳴構造を持たぬ脂肪族系の分子に就て計算する。

ニトロメタン (1) の生成熱は 508.3 kcal/mol, 蒸發熱は 7.0 kcal/mol 故ニトロメタン (g) の生成熱は 515.3, 之より 3(C-H)+(C-N) の結合エネルギーを引き NO<sub>2</sub> 基の全エネルギーとして 198.8 kcal/mol を得る。又テトロメタンの蒸發熱を 40 ~ 80°C の蒸氣壓より計算すると

$$\Delta H = -4.579 \frac{\Delta \log p}{\Delta \frac{1}{T}} = 9.9 \text{ kcal/mol}$$

従つてテトロメタン (g) の生成熱は 952.1 kcal/mol 之より 4(C-N) を引き, 4 で除し 189.4 kcal/mol を得る。即ち同じ NO<sub>2</sub> 基でもテトロメタンとニトロメタンでは可成りの差があり, NO<sub>2</sub> 基が多くなると何等かの影響をうけてエネルギーは減少しそれだけ安定度が低下してゐる。

次に硝酸エステルの硝酸基 (O-N $\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ ) の全結合エネルギーを求めよう。ニトログリコールの蒸發熱を 6.5 kcal/mol として計算すると 247.5 kcal/mol ニトログリセリンの蒸發熱を 7.1 kcal/mol として計算すると 248.2 kcal/mol を得る。兩者の値は良く一致しており, ニトログリコールとニトログリセリンのニトロ基は略同じエネルギーを持つ事が分る。

今この平均値 2.7 kcal/mol より上に得たテトロメタンの NO<sub>2</sub> 基の値 189.4 を差引いた値が O-N の結合エネルギーであるとすれば O-N として 58 kcal/mol を得る。

次に亜硝酸基 (O-N=O) のエネルギーを求めると 亜硝酸エチル (g) の生成熱は 7.3.1, 之より (O-N=O) を求めると 178.0 kcal/mol, 又亜硝酸イソブチル (g) の生成熱は 1206.4, 之より求めると 174.9 kcal/mol を得る。平均して 176.5 kcal/mol となる之より上に得た (O-N) の結合エネルギーを差引くと (O=N) のエネルギーとして 118.5 kcal/mol を得る。

- 3) 以下融解熱, 蒸發熱等の値は Landolt Börnst ein; Int. Crit. Table; Beilstein 等より採つた  
4) ニトロメタンでは NO<sub>2</sub> 基が一個であるので, ポリニトロ化合物であるテトロメタンの NO<sub>2</sub> はニトログリセリン, ニトログリコールの NO<sub>2</sub> とより近いエネルギー値をとるものと考えた。

前に硝酸基  $O-N \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$  のエネルギーとして 247.8kcal/mol を得たが、上に得た (O-N) 及 (O=N) の値を加へると  $2 \times 58 + 118.5 = 234.5$  をうる。この兩者の差  $247.8 - 234.5 = 13.3$  kcal/mol はニトロ基の共鳴エネルギー及クーロンエネルギーの和を表はすものと考へられる。

2) 芳香族分子に結合したニトロ基はベンゼン核の共鳴とニトロ基の共鳴の相互が複雑に關聯してゐる。ニトロベンゼンの蒸發熱を 9.7kcal/mol として  $NO_2$  基のエネルギーを求めると

$$(1213.8 + 9.7) - [5(C-H) + 3(C-C) + 3(C=C) + (C-N)] = 262.6$$

又  $\alpha$ -ニトロトルエンの融解熱を 5.1, 蒸發熱を 12.1 kcal/mol として一個の  $NO_2$  基のエネルギーを求めると 217kcal/mol を得る。之等の値にはベンゼン核の共鳴エネルギー (ベンゼンの共鳴エネルギーは 39kcal/mol) も含まれてゐるがポリニトロ化合物ではニトロ基のエネルギーは非常に減少し共鳴効果が減少して來てゐる事を示す。併しトリニトロトルエンのニトロ基とテトラニトロメタンのニトロ基の結合エネルギーを比較すると  $217 - 189 = 28$  kcal/mol であり、ニトロメタンとニトロベンゼンに就て見ると  $262.6 - 198.8 = 63.8$  kcal/mol となり、芳香系では共鳴エネルギーによる安定化が顯著である事が分る。即ちトリニトロトルエンの  $NO_2$  基 217 より前に得た (O-N) + (O=N) = 176.5 を引くと 39.5 となり、之より硝酸エステルについて前に得たニトロ基の共鳴効果 14.3 を差引くとベンゼン核の存在による特別の安定化がニトロ基一個について 25kcal/mol にも達する事を知る。

### 3. 結 び

1) 多數の爆發性物質の原基生成熱を求め平均結合エネルギーなる値を出しこの値が少くとも從來の生成熱よりは分子の安定性の尺度として有用なる事

を述べた。併し火薬學で云ふ安定性、感度は分子本來の安定性以外に分解が進行するための要素が入つて來るもので爆發熱量、分解物の觸媒作用、密度等の因子に左右せられる事が多い故、分子構造論的な見地からのみでは爆發性を論ずる事は出來ぬ。

2) ニトロ基の正確な結合エネルギー及び共鳴エネルギー等は不明であるが、數種の物質につきニトロ基、硝酸基、及び亜硝酸基の全體として結合エネルギーを求め、ニトロ基が附く母體の如何により又ニトロ基の數によりそのエネルギーが可成り變動することを知つた。一般にポリニトロ化合物ではニトロ基のエネルギーは減少し不安定となり、又芳香系ニトロ基は非常にエネルギーが大きく安定化される。

3) ニトロ基の結合エネルギーの値よ (N-O) 及び (N=O) の結合エネルギーを求めて見た。今之等を總括すると

	結合エネルギー	kcal/mol
脂肪族ニトロ基	$N \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$	{モノニトロ 199
		{ポリニトロ 190
芳香族ニトロ基	$N \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$	{モノニトロ 260
		{ポリニトロ 217
硝酸エステル基	$O-N \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$	248
亜硝酸エステル基	$O-N=O$	176
N-O		58
N=O		118

Branch, Calvin<sup>1)</sup> は N-O 及び N=O の値を硝酸エチル、デメチルニトロソアミン、ニトロソベンゼン、及びアセトキシシムの燃焼熱の値より適當の共鳴エネルギーを考へて算出し (N-O) = 57kcal/mol, (N=O) = 118kcal/mol を得ており、又仁田勇氏「分子構造論」には (N-O) = 64.39 及び (N=O) = 125kcal/mol とある。著者の値は Branch の計算に近いが概ね妥當な値であると思はれる。

1) The Theory of Organic chemistry p 289.