

TNTと炭酸ナトリウムの反応

飯田光明*, 藤原修三*, 長田英世**, 田村昌三***

TNTと炭酸ナトリウムの加熱下での反応性について、熱分析および加熱試験を行うことにより検討し、以下の結果が得られた。

TNTに無水炭酸ナトリウムを等量加えると発火温度が100℃近くも低下する。また、TNTと炭酸ナトリウム一水塩との混合物は、100℃以上での炭酸ナトリウムの結晶水の放出とともに分解を開始する。さらに、TNTと炭酸ナトリウムを水の存在下で加熱すると、100℃以上で激しく反応して黒色の固形物を生成し、この固形物は酸の滴下で発火することが判った。

1. 緒言

トリニトロトルエン(TNT)等の芳香族ニトロ化合物が、水酸化ナトリウムやカリウムメトキシ等の強アルカリと室温でも容易に反応してTNTより鋭感な爆発性物質を生成することはよく知られていることである¹⁾。しかし、炭酸ナトリウムとの反応やTNTとの混合系の安全性について述べられた文献はほとんど無い。わずかに、1%の炭酸ナトリウムがTNTの発火温度(297℃)を約80℃低下させること²⁾や、若干の水分を含んだTNTの乾燥中(85~90℃)に炭酸ナトリウムを加えたために事故が発生したこと³⁾等が報告されているのみである。本研究では、TNTと炭酸ナトリウムの混合系の加熱下での反応性について、熱分析および加熱試験を行うことで検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

TNTは中国化薬(株)製で、純度99.5%以上のものを使用した。

炭酸ナトリウムは(1)関東化学(株)製試薬1級無水炭酸ナトリウム、(2)ナカライテスク(株)製試薬特級無水炭酸ナトリウムおよび(3)ナカライテスク(株)製試薬1級炭酸ナトリウム一水塩を使用した。試料(1)

は購入後10年以上経過したもので、後述するように、熱重量測定(TG)により79%が一水塩に変化していることを確認した。試料(2)および(3)は購入直後に使用し、TGで無水塩および一水塩であることを確認した。したがって、以後は試料(1)を $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ 、試料(2)を Na_2CO_3 、試料(3)を $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と表す。

2.2 熱分析

TAインストルメント社製2200システム、2920セルベース、圧力DSCを用い、蒸着アルミニウム製密封セルにTNTおよび炭酸ナトリウムを秤量して密封した後、3 MPaの外圧をかけて測定した。試料量はそれぞれ1.5~2.0 mg、昇温速度は10℃/minを標準とした。

2.3 加熱試験

2.3.1 少量試験(TNT 2 g)

熱分析の約1000倍のスケールで加熱試験を行った。試験管に $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ を0.20 g採り、TNT 2.00 gを加えて(試験管中で二層になっている状態)、油浴中で加熱しVTRで観察した。

2.3.2 大量試験(TNT 200 g)

試験管試験の約100倍のスケールの加熱試験を行った。ピーカーまたはステンレス製容器に、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20 g(固体)または30.9% Na_2CO_3 水溶液605 gを入れ、これにTNT 200 gを加えて油浴上で加熱し、熱電対およびVTRで試料の状態を観察した。また、加熱後の試料に硫硝酸20 mlまたは40 mlを加えて試料の変化を観察した。

3. 結果と考察

3.1 熱分析

密封セルを用い昇温速度10℃/minで測定した

1997年5月16日受理

*物質工学工業技術研究所 極限反応部

〒305 つくば市東1-1

TEL 0298-54-4793

FAX 0298-54-4783

**九州工業大学 名譽教授

〒215 川崎市麻生区高石2-30-1

TEL 044-951-1296

***東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻

〒113 東京都文京区本郷7-3-1

TEL 03-3812-2111(Ext.7291)

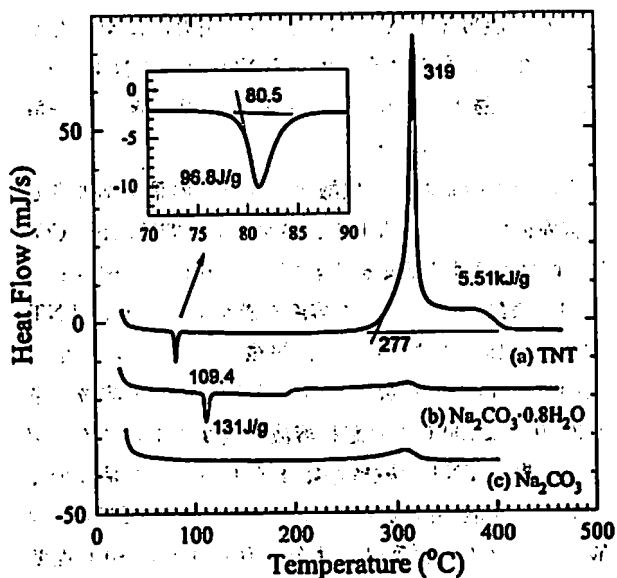


Fig. 1 DSC curves of (a) TNT, (b) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ and (c) Na_2CO_3 . Sample container; hermetically sealed aluminum pan, heating rate; $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; sample mass; (a) 1.492 mg, (b) 1.995 mg, (c) 2.638 mg.

TNT.(a), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ (b), Na_2CO_3 (c)のDSCカーブをFig. 1に示す。

TNT単体(a)は融点 $80.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 、融解熱 96.8 J/g が測定されたが、文献値 $80.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 96.6 J/g とよく一致している。また、分解熱は 5.51 kJ/g で、爆発熱 4.56 kJ/g よりも大きい値が測定された。これは、TNTの分解生成物と、密封セル中に残っている空気中の酸素や容器のアルミニウムとの反応のためと考えられる。

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ (b)では $109 \text{ }^\circ\text{C}$ からの吸熱ピークが観測された。この吸熱は結晶水の放出によるものである。これは、吸熱を経た後の冷却過程で発熱が無いことおよびTGによりこの温度で 11.5% の重量減少があることから確認された。一水塩であれば 14.5% の重量減少があるはずで、このことからこの古い無水塩試料は 79% が一水塩に変化していると考えられる。

Na_2CO_3 (c)では吸熱ピークは観測されず、またTGの重量減少も無かった。この試料に一水塩は含まれていないと結論される。

次に、同じく密封セル、昇温速度 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ でTNTと炭酸ナトリウムの等量混合物(質量比約 $1:1$)を測定した結果をFig. 2に示す。

TNTと Na_2CO_3 の混合物(d)ではTNT(a)と比べて分解開始温度、ピーク温度ともに $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 近く低下した。DSCの結果と相関性のよい発火温度も同程度に低下していると考えられる。総発熱量 2.11 kJ/g は存在したTNTの量に換算すると 5.28 kJ/g であり、誤差(約 5%)範囲内でTNT(a)の 5.51 kJ/g と同等で

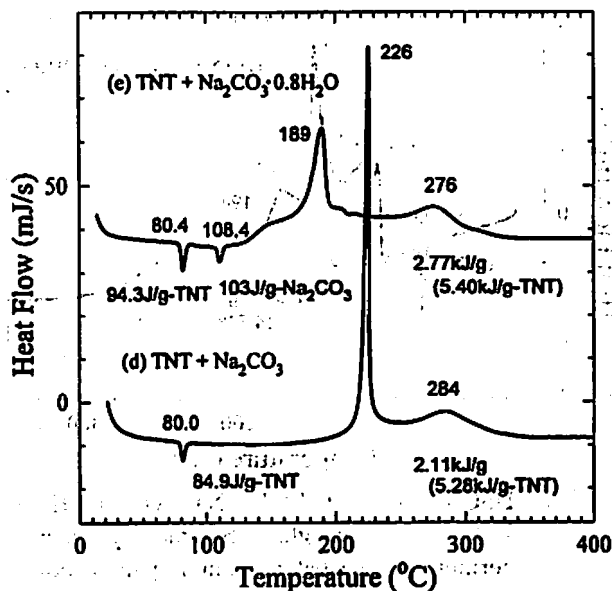


Fig. 2 DSC curves of (d) $\text{TNT} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:1$ (by weight) and (e) $\text{TNT} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O} = 1:1$ (by weight). Sample container; hermetically sealed aluminum pan, heating rate; $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sample mass; (d) 1.225 + 1.322 mg, (e) 1.423 + 1.353 mg.

ある。

TNTと $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ の混合物(e)では分解反応のピーク温度が(d)よりもさらに低下した。しかも、約 $108 \text{ }^\circ\text{C}$ から始まる結晶水の放出による吸熱過程の途中から、TNTと炭酸ナトリウムの発熱分解反応が始まっているとみられる。これは、TNTの融解熱 94.3 J/g (試料中のTNT量で換算)がTNT(a)の 96.8 J/g と同等であるのに対し、炭酸ナトリウムの結晶水の放出による吸熱量 103 J/g (試料中の $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ 量で換算)が(b)の 131 J/g より明らかに小さいことから推測できる。結晶水の無い(d)の場合と比較すると、微量の水がTNTと炭酸ナトリウムの反応を促進していると考えられる。なお、総発熱量 5.40 kJ/g (TNT量で換算)はTNTのみの場合(a)の 5.51 kJ/g と同じであった。

最後に、吸熱過程中に発熱反応が始まっていることを再確認するため、(e)と同条件で昇温速度のみを $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ から $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ に遅くしてDSC測定を行った。結果をFig. 3に示す。

昇温速度 $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ のTNTと $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ の混合物(f)の場合、結晶水の脱離による吸熱はわずか 12 J/g (試料中の $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ 量で換算)であり、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$ (b)で得られた値 131 J/g の 10% 以下である。このことから、炭酸ナトリウムは結晶水の放出に伴って速やかにTNTと発熱反応していることは明らかである。(f)の場合の分解開始温度は

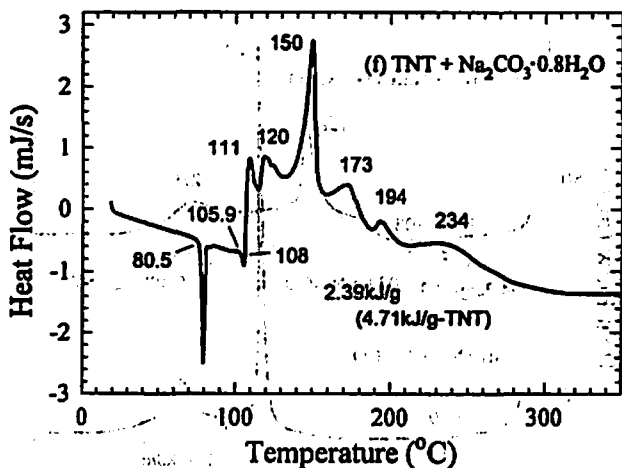


Fig. 3 DSC curve of (f) $\text{TNT} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O} = 1:1$ (by weight). Sample container; hermetically sealed aluminum pan, heating rate; $1^\circ\text{C}/\text{min}$, sample mass; $1.978 + 1.924\text{mg}$.

108°Cとなり、TNTの約270°Cに比べて約160°Cも低下したことになる。

以上の熱分析の結果から、無水炭酸ナトリウムはTNTの発火点を顕著に低下させること、また、少なくとも105°C以上であれば、水の存在下でTNTと容易に反応することが明らかとなった。

3.2 加熱試験

3.2.1 少量試験

試験管中のTNT 2.00 gと $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ 0.20 gの混合物を油浴中で加熱する実験を3回行った。その結果、(1)100°Cで保持している間にはごくまれに泡の発生が見られ、(2)110°Cに達すると盛んに泡を発生すること、(3)溶解TNTの黄色が黒味を帯びてきて最後は黒褐色の液体に変化することが判った。(1)と(2)の違いは、105~108°Cから始まる炭酸ナトリウムの結晶水の放出によりTNTと炭酸ナトリウムとの反応が促進されたためと考えられ、熱分析の結果と符合する。泡は炭酸ナトリウムの分解により発生する炭酸ガスおよび水蒸気だと思われる。また、約20°C/minで高温まで加熱を続けたところ、200°C近くで NO_2 の発生が始まり、216°Cで黒煙を吹き出して激しく分解した。

3.2.2 大量試験

まず、試験管試験の約100倍のスケールで、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20 g(固体)とTNT 200 gをビーカーに入れて、油浴上で加熱したところ、試験管での少量試験と同様の状態変化を示した。すなわち、全体が黒褐色の液体となり、110°C以上では激しく発泡した。120°Cで約1時間保持後、65°Cの混酸(硫酸分84%、硝酸分12%、水分4%) 20 mlを投入したところ、激しい発泡が

みられ、温度も17°C上昇したが、発火には至らなかった。激しい発泡はその色から NO_2 ガスと推測され、TNTと炭酸ナトリウムとの反応生成物が激しく分解しているものと思われる。

次に、水の量および炭酸ナトリウムの量を増加させた試験を行った。すなわち、ステンレス容器に Na_2CO_3 187 gおよび水418 gを入れて、約50°Cで溶解させて30.9%炭酸ナトリウム水溶液を調整し、これにTNT 200 gを加えて加熱した。炭酸ナトリウムの量はTNTの2倍のモル数であり、また、その水溶液の濃度30.9%は100°Cでの飽和溶液の濃度に相当する。実験の結果、TNTの融解が始まる頃からその量は少ないものの発泡が観測された。したがって、TNTと炭酸ナトリウムの反応は、水分が存在すれば80°C程度の低温でも起こっていると考えられる。試料温度が110°Cに達するとビーカー試験よりも激しい発泡が観測された。これは、炭酸ガスの他に水の沸騰による発泡があるためと考えられ、事実、液温は106~107°Cに徐々に低下して、そのまま4時間半一定であった(油浴の温度130°C一定)。その後、試料温度は再び上昇して110°Cに達し、再び一定となった。試料は、激しい発泡を始めてから約1時間半で表面の水分がほぼなくなり黒い固形物となった。106~110°Cに約6時間保持した試料に、56°Cの硫硝酸混酸40 mlを投入したところ、 NO_2 ガスを発生しながら激しく発泡し、6~7秒後に発火および試料全体の瞬時の燃焼に至った。以上の実験から、溶解TNTは炭酸ナトリウム水溶液と容易に反応し、黒色化合物を生成すること、また、反応生成物は強酸により急激に分解し発火に至ることが判った。黒色反応生成物がどのような物質かは今後の研究課題であるが、TNTまたはトリニトロベンゼンを強アルカリと加熱すると、ポリニトロのステルベンやアゾキシン化合物が生成すると報告されており¹⁾、本実験のように長時間アルカリと加熱した場合は、ステルベンのような炭素間の二重結合およびアゾキシン基(-NO=N-)で複数のベンゼン環が結合された高分子量の化合物が生成しているものと推測される。

4. 結論

TNTと炭酸ナトリウムの加熱下での反応性について、熱分析および加熱試験法で検討した結果、以下のことが判った。

- (1) TNTと無水炭酸ナトリウムの等量混合物の発火温度は、TNTの発火温度より100°C近くも低くなる。
- (2) TNTと炭酸ナトリウム一水塩との混合物は、炭酸ナトリウムの結晶水の放出とともに発熱分解し、そのDSCによる分解開始温度($1^\circ\text{C}/\text{min}$)は108°Cである。

(3) TNTと固体炭酸ナトリウム-水塩とを加熱すると、炭酸ナトリウムの結晶水を放出する約110℃で激しく発泡し、全体が黒褐色の液体となる。

(4) 炭酸ナトリウムの濃厚水溶液に TNTを入れて加熱すると、反応は TNTの融解後に徐々に始まり100℃以上で激しくなる。また、反応により黒色の化合物を生成し、水分が無くなった黒色の固形物は強酸の滴下で激しく分解し発火に至る。

文 献

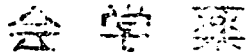
1) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Ex-

plosives", Vol. 1, p. 183, p. 300 (1983), Pergamon Press.

2) L. Bretherick (吉田忠雄、田村昌三監訳), 「危険物ハンドブック」, p. 260 (1987), 丸善

3) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", Vol. 1, p. 392 (1983), Pergamon Press.

4) R. Meyer, "Explosives", p. 367 (1987), VCH Publishers



Reactivity of TNT with sodium carbonate

by Mitsuaki IIDA*, Shuzo FUJIWARA*, Hideyo OSADA**
and Masamitsu TAMURA***

The reactivity of TNT (trinitrotoluene) with sodium carbonate was investigated using thermal analysis (DSC) and heating tests. The results of DSC showed the TNT decomposition temperature falls almost 100 degrees when the same amount of anhydrous sodium carbonate was added. Furthermore, a mixture of TNT and sodium carbonate monohydrate began to decompose at about 105°C at which sodium carbonate monohydrate begins to release crystal water. From the results of heating tests, it was found that TNT vigorously reacted with sodium carbonate at above 100°C in the presence of water and formed black solid product, which ignited immediately when strong acid was added.

(*Dept. of Advanced Chemical Technology, National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan)

**Emeritus Professor, Kyushu Institute of Technology, 2-30-1, Takaishi, Asou-ku, Kawasaki 215, Japan

***Dept. of Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan)