

でないが、若し解離が連鎖破壊のための必要条件とすれば百萬分の1程度解離度では餘りに小さ過ぎる様に思はれる。實際上に NaCl が炭磺爆薬の消焰劑として有効であるとすれば、恐らく分子状の NaCl その儘で消焰機能を發揮するのであらう。但し此の點は研究の餘地がある。

V 結 論

炭磺爆薬中の食鹽の機能は減熱劑としては何等特長がないけれども、メタンの酸化反應連鎖を切新し消焰劑としての作用を有することを示した。メタン瓦斯の爆発防止のためにはアルカリ鹽類が有効であるが、特に炭磺の場合をも考慮するときは鹽化物よ

り沃化物或は臭化物が更に優秀なる消焰能力を有すと考へられる。従つて夫等を比較的多量に含む海藻粉を爆薬中に混入すれば少量にて消焰効果を呈するから威力大にして且つ安全なる炭磺爆薬が得られることになる。

尙アルカリ鹽類の消焰作用には特に解離が必要條件ではない様である。

之等のことを明確にするには爆薬に起因する炭坑爆発に關し詳細なる調査をなすと共に爆薬そのもの、爆発時に於ける諸現象を實驗的にも理論的にも解明して、炭磺爆薬の理論を建設し、成分決定の指針を確立し置く必要がある。

硫 硝 混 酸 の 稀 釋 熱

(昭和 23 年 1 月 20 日受理)

會 員 雜 波 桂 芳*

I 緒 言

硫硝混酸の稀釋熱(又は混合熱)については次の3つの報告が提出されてゐる。McDavid¹⁾は硫酸、硝酸及び水の三者を混合する時に發生する熱量を測定しその結果を 100% H_2SO_4 、100% HNO_3 及び H_2O から混酸 1g をつくる時の發生熱量 (cal) ならびに 20% 發煙硫酸、100% HNO_3 及び H_2O から混酸 1g をつくる時の發生熱量 (cal) として三角座標圖に表してゐる。Pretat²⁾は硫硝混酸の稀釋熱を測定しその結果を三角座標圖に表してゐる。次いで Rhodes³⁾ 及び Nelson⁴⁾ も混酸の稀釋熱を測定し縦軸に酸 1 モルについての稀釋熱 (kcal) をとり横軸に酸 1 モルに加へる水のモル數をとつて $H_2SO_4 : HNO_3$ のモル比を變へた場合の曲線を描いてゐる。これ等の結果を使用すれば大體混酸の稀釋熱は計算出来るのであるがこれだけでは尙不便であるので純粹の硫酸及び硝酸の稀釋熱とそれ等を混ぜた混酸の稀釋熱との間の關係を求めた所簡単な關係式で大體正確に表されることがわかつたからこゝにその概要を報告する。

II 計 算 式

$H_2SO_4 \cdot zH_2O$ なる硫酸を稀釋した時に發生する稀釋熱を Q_{S_z} kcal/mol、 $HNO_3 \cdot zH_2O$ なる硝酸のそれを Q_{N_z} kcal/mol で表すとすれば、 $H_2SO_4 \cdot zH_2O$ と $HNO_3 \cdot zH_2O$ とを p モル : $(1-p)$ モルの割合で混合して得られる混酸の稀釋熱 Q_{MP_z} kcal/mol は次式 (1) で表される。

$$Q_{MP_z} = Q_{S_z}^p \times Q_{N_z}^{(1-p)} \quad (1)$$

よつて

$$\log Q_{MP_z} = p \log Q_{S_z} + (1-p) \log Q_{N_z} \quad (2)$$

この(2)式に従つて稀釋熱及び混合熱を計算して圖示し、前記3報告の實測値と比較して見る。

III 計 算 順 序

計算の規準となるべき純粹の硫酸及び硝酸の稀釋熱の値としては Landolt-Börnstein の Physikalische chemische Tabellen, 5 Aufl. に出てる値を圖示して比較してみた所、硫酸については Brünstedt⁵⁾、又硝酸については Thomsen⁶⁾の値が適當であると考へられるのでこれを用ひることとする。尙硫酸の方は硫酸 1 モルに水 12,500 モルを加へた時の値まで求めてあるが、硝酸の方は硝酸 1 モルに水 320 モ

* 東京大學第一工學部火薬學教室

表 1

H ₂ SO ₄ 又は +H ₂ O HNO ₃	濃度 モル %	H ₂ SO ₄		HNO ₃		濃度 重量 %	混合熱 As	As'	Kcal/mol	cal/g	Kcal/mol	An	An'	稀釋熱	
		濃度 重量 %	As	As'	Kcal/mol									cal/g	log Q _{sr}
mol	%	%	Kcal/mol	cal/g	Kcal/mol	%	Kcal/mol	cal/g	Kcal/mol	cal/g	Kcal/mol	cal/g	cal/g	log Q _{sr}	log Q _{sr}
1	100.00	100.00	0.000	0.00	18.230	100.00	0.000	0.00	0.000	0.00	7.493	0.00	7.493	0.8747	0.8747
1	50.00	84.48	6.723	57.89	11.510	77.75	3.285	40.50	4.298	40.50	4.298	40.50	4.298	0.6240	0.6240
1	25.00	64.48	11.640	76.52	6.590	53.83	5.710	48.77	1.783	48.77	1.783	48.77	1.783	0.2511	0.2511
1	10.00	37.70	45.580	59.87	2.650	27.99	7.270	32.28	0.223	32.28	0.223	32.28	0.223	1.3483	1.3483
1	0.31					1.08				7.493					
1	0.20														
1															

ルを加へた時までしか求めてない。それ故硫酸の方も水 500 モルを加へた時までの値をとることとする。

Brönstedt 及び Thomsen の値 (As 及び An) は 100% の酸 1 モルに H₂O x モルを加へる時に發生する熱量 (混合熱) を表してゐるから硫酸の場合には x=500 モルの 18,230 Kcal/mol, 硝酸の場合には x=320 モルの 7,493 Kcal/mol をもととしてこれとの差をとつて (酸 1 モル + H₂O 1 モル) の酸を稀釋した時の稀釋熱 (Q_{sr} 及び Q_{sr}) とし、次にその對數をとる。(以上表 1)

x の値を定め p の値を變へて (p log Q_{sr} + (1-p) log Q_{sr}) を求めれば log Q_{mp} (D) を得る。これから Q_{mp} (E) が求められる。これは Kcal/mol (酸) で表されてゐるのでこれを cal/g (混酸) に換算したものが (F) である。H₂SO₄ のみ (p=1.0) の値と HNO₃ のみ (p=0) の値との算術平均値 (G) と (F) との差 (H) を求めれば、これは x=0 の場合には酸の混合熱に相當する。x が 0 でないときには硫酸及び硝酸についての (A') の値の算術平均値 (I) を加へる必要がある。かくして得られた値 (J) が 100% H₂SO₄, 100% HNO₃ 及び H₂O を混合する場合に發生する熱量を與へる。(以上表 2)

x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.5, 2, 3, 4, 5, 7 及び 9 の場合については 1.0 から 0 まで 0.1 づゝ變へて計算したがこゝには例として x=0, 1, 3 及び 9 の場合について p を 0.2 おきにとつた値を掲げる。

IV 結 果

計算結果から E を Rhodes 及び Nelson に従つて圖示したものが圖 1, F を Pretat に従つて圖示したものが圖 2, 又 J を McDavid に従つて圖示したものが圖 3 である。各々の圖の上記諸氏の測定値を記して比較すると少しの差異はあるが大體一致してゐる。この差異は主として規準にとつた純粋の酸についての値のとり方によるのであるから混酸の稀釋熱を計算する際の如く差をとる場合にはその差異は小さいものである。

V 摘 要

H₂SO₄·xH₂O なる硫酸と HNO₃·zH₂O なる硝酸とを p モル : (1-p) モルの割合で混合して得られる混酸の稀釋熱 Q_{mp} Kcal/mol は H₂SO₄·xH₂O の稀釋熱を Q_{sr} Kcal/mol, HNO₃·zH₂O のそれを

表 2

x	p	p log Q _{Se} D _s	1-p	(1-p) log Q _{Nz} D _N	log Q _{MPz} D _{S+D_N}	稀釋熱 Q _{MPz}		G cal/a $\frac{p(F_{P-1})}{+(1-p)(F_{P-9})}$	H G-F cal/g	I cal/g $\frac{p(A_{S'})}{+(1-p)(A_{N'})}$	混合熱 J H+I cal/g
						E Kcal/mol	F cal/g				
0	1.0	1.2608	0.0	0.0000	1.2608	18.23	185.9	185.9	0.0		0.0
	0.8	1.0086	0.2	0.1749	1.1836	15.26	167.6	172.5	4.9		4.9
	0.6	0.7565	0.4	0.3499	1.1064	12.77	152.0	159.1	7.1		7.1
	0.4	0.5043	0.6	0.5248	1.0291	10.69	138.8	145.8	7.0		7.0
	0.2	0.2522	0.8	0.6998	0.9519	8.95	127.8	132.4	4.6		4.6
	0.0	0.0000	1.0	0.8747	0.8747	7.49	119.0	119.0	0.0		0.0
1	1.0	1.0611	0.0	0.0000	1.0611	11.51	99.13	99.13	0.00	57.89	57.39
	0.8	0.8489	0.2	0.1248	0.9737	9.41	86.28	89.69	3.41	54.41	57.82
	0.6	0.6367	0.4	0.2496	0.8863	7.70	75.39	80.25	4.86	50.93	55.79
	0.4	0.4244	0.6	0.3744	0.7988	6.29	66.19	70.80	4.61	47.46	52.07
	0.2	0.2122	0.8	0.4992	0.7114	5.15	58.43	61.36	2.93	43.98	46.91
	0.0	0.0000	1.0	0.6240	0.6240	4.21	51.92	51.92	0.00	40.50	40.50
3	1.0	0.8189	0.0	0.0000	0.8189	6.59	43.32	43.32	0.00	76.52	76.52
	0.8	0.6551	0.2	0.0502	0.7653	5.07	34.95	37.70	2.75	70.97	73.72
	0.6	0.4713	0.4	0.1004	0.5918	3.91	28.29	32.08	3.29	65.42	69.21
	0.4	0.3276	0.6	0.1507	0.4782	3.01	22.94	26.47	3.53	59.87	63.40
	0.2	0.1638	0.8	0.2009	0.3647	2.32	18.66	20.85	2.19	54.32	56.51
	0.0	0.0000	1.0	0.2511	0.2511	1.78	15.23	15.23	0.00	48.77	48.77
9	1.0	0.4233	0.0	0.0000	0.4233	2.65	10.18	10.18	0.00	59.87	59.87
	0.8	0.3386	0.2	1.8697	0.2083	1.62	6.36	8.34	1.98	54.35	56.33
	0.6	0.2540	0.4	1.7393	1.9933	0.99	3.98	6.50	2.52	48.83	51.35
	0.4	0.1693	0.6	1.6090	1.7783	0.60	2.49	4.66	2.17	43.32	45.49
	0.2	0.0847	0.8	1.4786	1.5633	0.37	1.56	2.82	1.26	37.80	39.06
	0.0	0.0000	1.0	1.3483	1.3483	0.22	0.93	0.98	0.00	32.28	32.28

圖 1

圖 2

圖 3

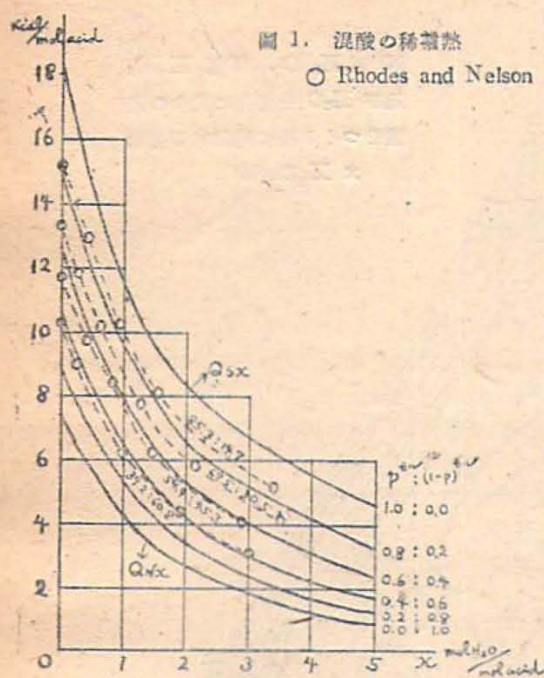


圖 1. 混酸の稀釋熱
○ Rhodes and Nelson

Q_{N_2} Kcal/mol で表すとすれば次式にて表される。

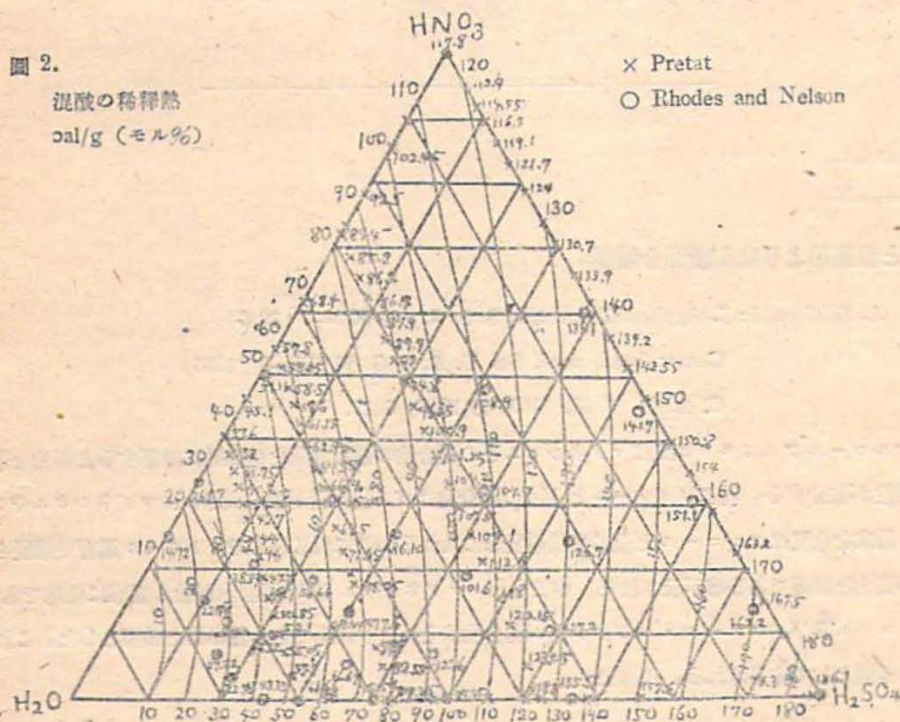
$$Q_{MP} = Q_{N_2}^P \times Q_{N_2}^{(1-P)}$$

この式に従つて混酸の稀釋熱及び混合熱を計算して圖示した。

文 献

- 1) McDavid: J. Soc. Chem. Ind., 41, 246 T (1922).
- 2) Pretat: Mem. des poudres, 24, 119 (1930—31).
- 3) Rhodes and Nelson: Ind Eng. Chem., 30, 648 (1938).
- 4) Bronstedt: Z. phys. Chem., 68, 693 (1910); Landolt, Eg I, 847.
- 5) Thomsen: Thermochem. Untersuch., Bd. III, 1882; Landolt, Hw II, 1559.

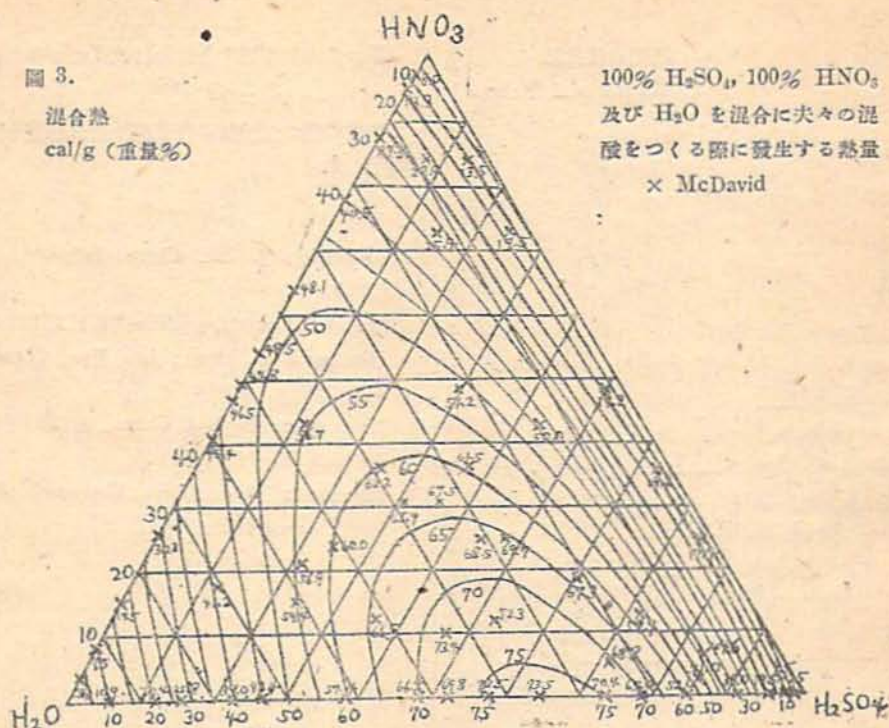
圖 2. 混酸の稀釋熱
cal/g (モル%)



× Pretat
○ Rhodes and Nelson

圖 3.

混合熱
cal/g (重量%)



100% H_2SO_4 , 100% HNO_3
及び H_2O を混合に夫々の混
酸をつくる際に發生する熱量
× McDavid

抄 録

水と金属粉よりなる新混合爆薬

A. A. Shidlovskii: J. Applied Chem. (U. S. S. R.) 19 371—8 (1946)

Compt. rend. acad. Sci. U. R. S. S. 51 131—3 (1946)

C. A. 41 (1947) 1105, 40(1946) 6817.

水又はアルコールアルミニウム又はマグネシウムとの混合物の爆發熱量を理論的に計算すると強力な爆薬となる可能性が充分在る。特にメタノールと Mg の混合物はガス發生量が最も大きい。マグネシウムやアルミニウムの粉末を水又はアルコールと混じり密閉爆發器に入れるか鉛に封じ込んでテトリール電管で爆發させたが何れも強力な爆薬である事が示された。中でも水・マグネシウム (1,1) 混合物が最も衝撃に敏感であつた。水アルミニウム及びメタノール・マグネシウム混合物はそれより鈍感であり傳爆薬を必要とした。これは新しい型の爆薬として注目される。(難波)