

硝酸グアニジン	45.89	無	46.15	±0.04
		添	46.01	±0.06
ニトログアニジン	53.84	無	53.29	±0.85
		添	53.76	±0.14
強綿薬	13.30*	無	13.37	±0.04
		添	13.32	±0.01
弱綿薬	10.64*	無	10.70	±0.03
		添	10.66	±0
ピロロチオン	12.51*	無	12.46	±0.04
		添	12.56	±0.02

* ルングナイトロメーターに依る N%

終りに本研究に協力せられたる中里又三氏並に終始御鞭撻を賜つた千藤三千造工學博士に厚く感謝致します。

文 献

- 1) 野口順蔵, 中里又三: 火薬協会誌, 8, 1 (1947)
- 2) H. Berger: Jour. f. Prak. Chem., (1933) 1.
- 3) 津田, 落合: 有機微量少量定量分析法, 第二版, 202 頁。

爆薬の爆發温度の計算に便なる分子熱積分式

(昭和24年3月28日受理)

松 田 幹 雄

(關東電氣工業株式会社保土ヶ谷工場)

I 緒 言

物質の眞分子熱に關し従來多數の人々によつて提出せられた理論式は、このままでは工業爆薬の爆發温度の計算に不便であるので、最近 2-3 の人によつて、平均分子熱 C_r を $A - \frac{B}{T}$ なる双曲線式で表すことが試みられてゐる。而してこの式は以下に示す如く眞分子熱が或温度以上の高温に於て、一定値となるものと假定し、且つこの温度以上に於てのみ使用せんとするものである。或るやゝ缺點を有するものである。理論上、眞分子熱は爆薬の爆發温度附近に於ては温度と共に尙若干増加の傾向がある。筆者は Einstein 函數を含む氣體の従來の比熱式を計算に便利なる如く變形し、

$$\int_{298}^T C_r dT = AT - B + CT^2 \quad (A, B, C \text{ は物質}$$

及び温度範囲により定まる常數)

なる比熱積分式の新しい表示法を提出し、併せて高温に於て比熱の實測値の乏しき固體に就ても、ほぼ同様なる形の式 (但し $C=0$ として) を提出するものである。

II 比熱値の積分式の導

氣體の眞定容分子熱式を

$$C_r = \frac{n}{2} R + \sum m_i R \cdot E(\theta_i/T) \quad \dots \dots (1)$$

とせば、或高温 T_1 より T_2 迄の小範囲に於ては C_r は絶對温度に關し直線式をとるものと見做し得る、即ち

$$C_r = A + 2C \cdot T \quad \dots \dots (2)$$

茲に A 及 C は物質及温度 T_1 及 T_2 により定まる常數である。

尙記載の便利上、

$$\left. \begin{aligned} \int_{T_1}^{T_2} \left\{ \frac{n}{2} R + \sum m_i R E\left(\frac{\theta_i}{T}\right) \right\} dT &= q_{T_1}^{T_2} \\ \int_{T_1}^{T_2} (A + 2CT) dT &= Q_{T_1}^{T_2} \end{aligned} \right\} \dots \dots (3)$$

なる q 及 Q なる記號を用いることとする。 T_1 及 T_2 との間の或温度 T に就き、

$$\begin{aligned} \int_{298}^T C_r dT &= \int_{T_1}^T C_r dT + \int_{298}^{T_1} C_r dT \\ &= Q_{T_1}^T + q_{298}^{T_1} = Q_0^T - Q_0^{T_1} + q_{298}^{T_1} \end{aligned}$$

今 $Q_0^{T_1} - q_{298}^{T_1} = B$ とおく $\dots \dots (4)$

B は温度 T には無關係で物質の如何及温度 T_1 , T_2 により定まる常數である。

而るときは

$$\int_{298}^T C_r dT = Q_0^T - B$$

所で (3) 式より

$$Q_0^T = AT + CT^2 \text{ であるから}$$

$$\frac{1}{T} \int_{298}^T C_r dT = A - \frac{B}{T} + CT \quad \dots \dots (5)$$

常數 A 及 B の代りに

$$\left. \begin{aligned} A' &= A + 2 \times 288 C \\ B' &= B - 288 A - 288^2 C \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

なる常数 A' 及 B' を用ひれば, (5) 式は

$$\frac{1}{T-288} \int_{288}^T C_v dT = A' - \frac{B'}{T-288} + C(T-288) \dots\dots\dots (5)'$$

となり, この式は温度 $288 \sim T^\circ K$ 間の平均分子熱を表すもので, ほぼ従来の双曲線式に近いものであるが, A' 及 B' の算出が若干繁瑣であるのでこの (5)' 式の形をとらないこととする。

次に $C_v \sim T$ 曲線が, 殆んど水平となるような高温に於ては, $2C_v \approx 0$ であるから, (2) 式から $C_v \approx A$ となり, この C_v 値を C_{vmax} なる記號で表せば,

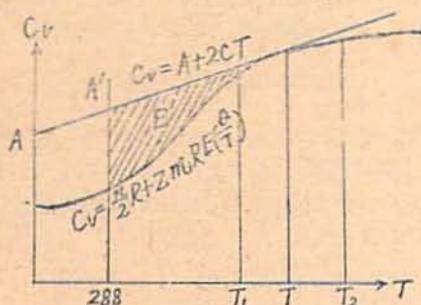
$$\int_{288}^T C_v dT = C_{vmax} \cdot T - B \dots\dots\dots (7)$$

が成立する。

■ 常数 A, B, C, A' 及 B' の意義

圖 1 に於て, 曲線 $C_v = \frac{n}{2} R + \sum m_i RE \left(\frac{\theta_i}{T} \right)$ が温度 $T_1 \sim T_2$ 間に於てほぼ直線状となるものと仮定し且此の直線を表す式を (2) 式で $C_v = A + 2CT$ と定めたのであるから, A はこの直線が, 縦軸 ($T=0$) と交る點の縦座標を表し, 又 $2C$ はこの直線の勾配を表すものである。

圖 1



次に (4) 式より, B は

V 各種氣體及固體の比熱積分式

イ 氣 體

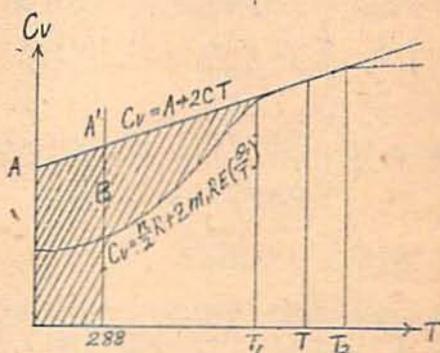
氣體種類	H ₂	N ₂	O ₂	HCl	CO ₂	H ₂ O	CO
眞比熱の理論式	$\frac{5}{2} R + RE \left(\frac{5960}{T} \right)$	$\frac{5}{2} R + RE \left(\frac{3340}{T} \right)$	$\frac{5}{2} R + 3RE \left(\frac{2224}{T} \right)$	$\frac{5}{2} R + RE \left(\frac{4130}{T} \right)$	$\frac{5}{2} R + 2RE \left(\frac{960}{T} \right) + RE \left(\frac{1830}{T} \right) + RE \left(\frac{3280}{T} \right)$	$\frac{6}{2} R + RE \left(\frac{2290}{T} \right) + RE \left(\frac{5370}{T} \right) + RE \left(\frac{5510}{T} \right)$	$\frac{5}{2} R + RE \left(\frac{3085}{T} \right)$
	(E. Justi, 1938)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	()
温度範囲	2000 ~ 2800						
常数	A, B, C × 10 ⁵						
	4.946, 1790, 25.7	6.057, 2583, 12.5	6.519, 2624, 6.1	5.709, 2409, 16.9	11.562, 5355, 19.0	7.854, 4013, 53.6	6.172, 2618, 10.9

$\int_0^{T_1} (A+2CT) dT - \int_{288}^{T_1} \left\{ \frac{n}{2} R + \sum m_i RE \left(\frac{\theta_i}{T} \right) \right\} dT$ であるから, 圖 1 に斜線を施した部分の面積が B を以て表はされるものである。

又 (6) 及 (5)' 式に於ける常数 A' 及 B' の意義であるが, (6) 式より $A' = A + 2C \times 288$ であるから A' は上記 $C_v = A + 2CT$ なる直線が $T = 288$ なる直線と交る點の縦座標を示す。更に (6) 式より

$B' = B - \int_0^{288} (A+2CT) dT$ であるから, B' は圖 2 に斜線を施した部分の面積を示す。

圖 2



爆発温度の計算には (5) 式の形を用ひるにしろ (5)' 式の形を用ひるにしろ, 温度 $288^\circ K$ 以下の眞分子熱の値は不必要である。

IV 固體の比熱式其他

固體の眞定數分子熱式の如く, Nernst-Lindemann 函數又は Debye 函數を含むものに就ても, 同様に (5), (5)' 及 (7) 式を導き出すことができる。

尙實驗によつてかなりの高温まで, 比熱が測定せられてある場合は, 理論上高温に於て, 比熱値がある極大値 C_{vmax} に漸近すべきことから, 圖上計算により常数 A 及 B を算出し, 理論式と全く無關係に (7) 式の形の式を導き出すことができる。

2500	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \\ C \times 10^5 \end{array} \right.$	5.295	6.311	6.621	5.983	11.987	8.637	6.363
~		2225	2902	2751	2751	5889	5041	2655
3000		18.7	7.4	4.0	11.4	10.5	37.9	7.1
3000	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \\ C + 10^5 \end{array} \right.$	5.700	6.506	6.734	6.309	12.225	9.507	6.543
~		2831	3204	2918	3249	6255	6336	3123
3500		11.9	4.2	2.1	6.0	6.7	23.2	4.0
3500	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \\ C + 10^5 \end{array} \right.$	5.899	6.566	6.773	6.401	12.354	9.917	6.614
~		3178	3310	2983	3409	6480	7051	3248
4000		9.0	3.4	1.6	4.8	4.9	17.4	3.0
4000	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \\ C + 10^5 \end{array} \right.$	6.130	6.668	6.812	6.529	12.484	10.386	6.697
~		3639	3515	3061	3667	6738	7931	3411
4500		6.1	2.1	1.1	3.2	3.2	11.5	1.9

□ 固 體

固體種類	NaCl	KCl	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃
温度範圍	1225°K 以上	750°K 以上	2000°K 以上	1520°K 以上	1300°K 以上
常 數	A	15.5	14.0	18.0	15.0
	B	6237	5070	7170	5054
	C	0	0	0	0
参考式	6 RE _L (307/T) + 8.5 × 10 ⁻⁵ T ^{3/2}		6 RE _L (200/T) + 10.6 × 10 ⁻⁵ T ^{3/2}	9 RE _L (921/T) + 3.70 × 10 ⁻⁵ T ^{3/2}	主として実験式
附 融 解 熱 Kcal/mol	7.22	6.41	1.835	29 ± 5	?

尚、山家博士の提出せられたる上記欄中の比熱式中 NaCl 及 KCl に關するものは、爆薬の爆發温度の計算に使用し難い。といふのは比熱値が高温に於て非常に大きくなるからである。即ち例へば NaCl の比熱式を温度につき一度微分すれば、

$$\frac{dC_p}{dT} = 6R \frac{dE(307/T)}{dT} + 1.275 \times 10^{-4} T^{1/2}$$

となる。ここで便宜 $\frac{307}{T} = \alpha$ とおけば

$$\begin{aligned} \frac{dC_p}{dT} &= \frac{3RE(\alpha)}{T} \left\{ \alpha \frac{e^\alpha + 1}{e^\alpha - 1} - 2 \right\} \\ &+ \frac{3RE\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{T} \left\{ \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{e^{\alpha/2} + 1}{e^{\alpha/2} - 1} - 2 \right\} \\ &+ 1.275 \times 10^{-4} T^{1/2} \end{aligned}$$

T = 2000°K 以上の高温に於て、 α は非常に小さいから e^α を α の冪級数に展開して適當に省略を行ひ、又 $3RE(\alpha)$ 及 $3RE\left(\frac{\alpha}{2}\right)$ はほぼ6なる値とおけば、

$$\begin{aligned} \frac{dC_p}{dT} &\approx \frac{5}{4} \cdot \frac{\alpha^2}{T} + 1.275 \times 10^{-4} T^{1/2} \\ &= \frac{5}{4} \cdot \frac{(307/T)^2}{T} + 1.275 \times 10^{-4} T^{1/2} \end{aligned}$$

温度Tが2000乃至3000°Kに於ては、この式の第1項は10⁻⁵程度のもとなり、殆んど無視し得るに反し、第2項は10⁻³程度の大きさのもので、C_pが温度の増加と共に著しく増加することを示し、理論に矛

盾するから實用にならない。

Ⅶ 爆薬の爆發温度の計算

先づ爆薬の爆發温度が或る温度範圍にあるものと假定して、その間に於ける常數 A, B 及 C を用ひ爆發生成物 a, b ……等の (5) 式による比熱積分式を

$$\int_{288}^T C_{ra} dT = A_a T - B_a + C_a T^2 \dots\dots\dots (8)$$

又各物質の生成モル數を $\alpha, \beta, \gamma, \dots\dots$ とし、更に爆發熱量 (15°C 即 288°K に於けるものにして爆發時固體が融解、或は氣化してゐるならばこれらを差引くを要す) を Q とせば、

$$\begin{aligned} Q &= \Sigma \left(\alpha \int_{288}^T C_{ra} dT \right) \\ &= T \Sigma A_a \cdot \alpha - \Sigma B_a \cdot \beta + T^2 \Sigma C_a \cdot \alpha \end{aligned}$$

となる、これを變形して得られた

$$\begin{aligned} T^2 \cdot \Sigma C_a \cdot \alpha + T \Sigma A_a \cdot \alpha \\ - (Q + \Sigma B_a \cdot \alpha) = 0 \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

なる二次式を解けば、直ちにTを見出すことが出来る。このTが豫め假定した温度範圍にないときは、算出せられたTを含有する如き他の温度範圍の常數 A, B 及 C を使用して再び計算をやり直せばよし。

尚 (5)' 式を用ふるときは、上記と同様にして得られた

$$\begin{aligned} (T - 288)^2 \Sigma C_a \cdot \alpha + (T - 288) \Sigma A_a' \cdot \alpha - \\ (Q + \Sigma B_a' \cdot \alpha) = 0 \dots\dots\dots (9)' \end{aligned}$$

から、T が同様に算出せられる。

VII 工業爆薬の爆発温度の計算例

緑扇印カーリットの場合の計算を以上の数字を用ひて行つて見る。

1. 成分

物質	化学記號	生成熱 (Kcal/kg)	配合比 (%)
過塩素酸アンモン	NH_4ClO_4	820	12
硝酸アンモン	NH_4NO_3	1,101	58
デイトロナフタリン	$\text{C}_8\text{H}_8(\text{NO}_2)_2$	-27.3 (1.5及1.8ノ平均値)	9
木粉	$45\cdot\text{C}+5\cdot\text{H}+25\cdot\text{O}+15\cdot\text{H}_2\text{O}$	800	1
食鹽	NaCl	1,672	20

2. 生成物

物質	化学記號	生成熱 (Kcal/mol)	融解熱 (Kcal/mol)	生成量 (mol/kg. exs.)
食鹽	NaCl	97.8	7.22	3.421
鹽化水素	HCl	21.9	-	1.021
窒素	N_2	-	-	8.169
酸素	O_2	-	-	0.591
炭酸ガス	CO_2	97.8	-	4.500
水蒸氣	H_2O	57.85	-	17.592

3. 爆発熱

712,950 cal/kg. exs. (この値は食鹽の融解熱を既に除去してある)

4. 爆発温度

2,500~3,000°K の間にあるものと假定し前表の数字を用ひる。

NaCl	$3.421 (15.5 \times T - 6,237)$	$= 53.03 \times T - 21,340$
HCl	$1.021 (5.983 \times T - 2,751 + 11.4 \times 10^{-5} T^2)$	$= 6.11 \times T - 2,810 + 11.64 \times 10^{-5} T^2$
N_2	$8.169 (6.311 \times T - 2,902 + 7.4 \times 10^{-5} T^2)$	$= 51.55 \times T - 23,710 + 60.45 \times 10^{-5} T^2$
O_2	$0.591 (6.621 \times T - 2,751 + 4.0 \times 10^{-5} T^2)$	$= 3.92 \times T - 1,630 + 2.36 \times 10^{-5} T^2$
CO_2	$4.500 (11.987 \times T - 5,889 + 10.5 \times 10^{-5} T^2)$	$= 53.94 \times T - 26,510 + 47.25 \times 10^{-5} T^2$
H_2O	$17.592 (8.637 \times T - 5,041 + 37.9 \times 10^{-5} T^2)$	$= 151.94 \times T - 88,680 + 666.74 \times 10^{-5} T^2$

$$\text{爆発熱} = 712,950 = 320.49 \times T - 164,680 + 788.44 \times 10^{-5} T^2$$

$$788.44 \times 10^{-5} T^2 + 320.49 T - 877,630 = 0$$

$$T = 2,575^\circ\text{K}$$

求められた T が 2,500~3,000°K の間に在るので計算はこれまででよい。

吸濕性鹽類入膠質ダイナマイトの 吸水吸濕性の低下に関する實驗

(昭和24年4月24日受理)

● 初見 張・鶴崎 好幸

(日本化薬株式会社厚狭作業所)

高級脂肪酸類又は Paraffin Wax の空氣酸化物を數 濕性と吸水性 (従つてその膨潤變形する性質) を著し
%含む膠質ダイナマイトが水に對する性質としての吸 ぐ低下する點につきその測定値を報告する。