

## 爆發生成ガスの薬柱からの 噴出速度に関する理論的研究

(昭和24年3月28日受理)

村 田 勉

(日本油脂株式会社豊工場)

### I 緒 言

火薬類が爆發して破壊作用乃至仕事をするのは、固體又は液體の状態が急激な化學變化に因りガス化して高温高壓の氣體を發生しそれが力學的作用を行うからである。従つて此のガス運動に関する研究を行うことは火薬理論上は勿論のこと爆薬の猛度、殉爆性及び距離作用や炭礦爆薬としての安定性等を論ずる場合の基礎として必要なことである。

火薬類の爆轟理論に関しては Riemann や Hugoniot の衝動波理論を活用して随分多數の研究があるのであるが、爆發生成ガスの速度に関しては實験報告が相當豊富にあるにも拘らず理論的研究は極めて少い。

此處に筆者は爆轟生成ガスの薬柱からの噴出速度に関し流體力學的に考究して速度式を誘導したのでその計算値と既往文献の實験値とを比較することとした。之に関連して高壓高速の場合の氣體の比熱 $\gamma$ の問題を論じ、又氣體が最も稠密に詰められた状態 [Closest Packing] と Covolume との関係も考究することとする。

### II 爆發生成ガスの噴出速度を表す理論式

爆薬が爆轟して生ずるガス(固體も含む)が薬柱から噴出するときの初速度に関しては僅かに Rüdénberg の理論式と Burlot の實験式とがあるのみである。それらは共に衝動波の初速度を述べて居るのであるが、衝動波そのものがガス噴出によつて誘起されるものであるから、兩者の初速度は一致すべきものと考え、此處にはガス噴出速度と見做す、即ち Rüdénberg に依れば爆轟ガスの大氣壓温度に於ける密度を  $\rho_0'$  とし空気の密度を  $\rho_0$  とすれば其の爆薬の有効エネルギーを  $E$  とするときガス噴出速度  $w$  は

$$w = \sqrt{\frac{\rho_0'}{\rho_0} gE} \quad \dots\dots\dots (1)$$

にて與えられる、又 Burlot に依れば薬柱から任意の距離  $r$  に於ける衝動波速度  $D$  は爆速  $D_0$  の爆薬では

$$D = \frac{D_0}{1 + \rho^2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

として居る。これはガス噴出速度が爆速に等しいと言う意味となる。

さて爆薬が爆發して生ずるガス粒子の薬柱と周圍媒體との境界面附近の任意の點に於ける速度を  $q$  とすれば、その粒子の運動方向に於ける加速度は  $q (dq/dr)$  である、此處に  $dq/dr$  は運動方向に於ける  $q$  の變化の空間的割合を示す、さすれば重力を無視するときは其の方向の運動方程式は次の如くなる。

$$q \frac{dq}{dr} = -\frac{1}{\rho} \frac{dp}{dr} \quad \dots\dots\dots (3)$$

之を積分して

$$\frac{1}{2} q^2 = -\int \frac{dp}{\rho} + C \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。そこでガスの状態式として Jouguet や Schmidt の爆速理論に使用して居る

$$P(v-\alpha) = RT \quad \dots\dots\dots (5)$$

を筆者も此處に用ゐることとし、爆轟ガスの壓力、温度、及び氣體恒数を夫々  $P_2$   $T_2$  及び  $R_2$  とすれば

$$P_2 = R_2 T_2 \frac{\rho_2}{1 - \alpha \rho_2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

を得る。又ガス運動が斷熱的に行われるとして

$$P^{1/\gamma} \frac{1 - \alpha \rho}{\rho} = P_2^{1/\gamma} \frac{1 - \alpha \rho_2}{\rho_2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

即ち

$$\frac{1}{\rho} = \left( \frac{P_2}{P} \right)^{1/\gamma} \frac{1 - \alpha \rho_2}{\rho_2} + \alpha$$

故に  $P_2$  の状態から極めて低い壓力の状態に移る場合は

$$\begin{aligned} \int_{P_2}^0 \frac{dp}{\rho} &= P_2^{1/\gamma} \frac{1 - \alpha \rho_2}{\rho_2} \int_{P_2}^0 \frac{dp}{P^{1/\gamma}} + \int_{P_2}^0 \alpha dp \\ &= -\frac{\gamma}{\gamma-1} \cdot \frac{P_2}{\rho_2} (1 - \alpha \rho_2) - \alpha P_2 \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (8)$$

之を(4)式に代入すれば

$$\frac{1}{2} q^2 = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{P_2}{\rho_2} (1 - \alpha \rho_2) + \alpha P_2$$

故にガスの  $P_2$ 、 $\rho_2$  なる状態に静止して居る所からの噴出速度を  $q_0$  とすれば

$$q_0^2 = \frac{2\gamma}{\gamma-1} \cdot \frac{P_2}{\rho_2} (1 - \alpha \rho_2) + 2\alpha P_2 \quad \dots\dots\dots (9)$$

となる。或は又

$$q_0 = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} \cdot \frac{P_2}{P_1} (1-\alpha p_2) + 2\alpha P_2} \quad \dots\dots\dots(10)$$

であるから之に(6)の關係を代入すれば

$$q_0 = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} \cdot R_2 T_2 + \frac{2\alpha p_2}{1-\alpha p_2} \cdot R_2 T_2} \\ = \sqrt{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1} + \frac{\alpha p_2}{1-\alpha p_2}\right) 2R_2 T_2} \quad \dots\dots\dots(11)$$

を得る。此の(11)式は爆轟ガスが噴出する前に薬柱内で流動して居ない状態にあるときの噴出速度を與える式である。従つて實際の爆轟の場合の如く爆轟波面の後方にガスの流動を伴う場合はその流速を考えなければならぬ。故に例えば被薬包の一端に雷管を附して起爆する場合に他端からのガス噴出速度は、薬柱内ガス流速を加えて( $q_0+w$ )となるわけである。又薬柱の側面からのガス噴出速度としては各位置に於ける  $w$  の分速度を  $q_0$  に加えなければならぬ。

而してガス噴出速度に関する實驗は薬柱の端面からの速度を測定するのが普通であるから其の速度を  $G$  にて表わし

$$G = q_0 + w \quad \dots\dots\dots(12)$$

とする。

然るに Jouguet の爆轟理論によれば

$$w = \sqrt{\frac{1}{\gamma} R_2 T_2} \quad \dots\dots\dots(13)$$

であるから(12)式は次の如くなる。

$$G = \sqrt{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1} + \frac{\alpha p_2}{1-\alpha p_2}\right) 2R_2 T_2} \\ + \sqrt{\frac{1}{\gamma} R_2 T_2} \quad \dots\dots\dots(14)$$

之が爆轟ガス(爆発生成ガスのこと)の薬柱からの噴

出速度を與える筆者の理論式である。

さて實際に本式の數値計算を行うには、爆轟ガスの平均分子量を  $M_2$  とするとき其の氣體恒數  $R_2$  は

$$R_2 = \frac{P_0 v_0}{273} = \frac{1,033 \times 9.81 \times 10^4}{237} \cdot \frac{22.4}{M_2} \\ = \frac{8,320}{M_2} \quad \dots\dots\dots(15)$$

となり、又 Covolume  $\alpha$  とガス密度  $p_2$  とは爆轟の密速(假比重)を  $p_1$  とするとき(W)に記す理由により Roth に従い

$$\alpha = \frac{1.5}{1.26 + 1.33 p_1} \quad \dots\dots\dots(16)$$

$$p_2 = 1.023 p_1 + 0.21 \quad \dots\dots\dots(17)$$

とし、爆轟ガス温度  $T_2$  は所謂靜的爆發温度  $T_0$  から Jouguet に従つて

$$T_2 = \frac{2\gamma}{\gamma+1} T_0 \quad \dots\dots\dots(18)$$

を採用して計算して行けばよいわけである、但し比熱比  $\gamma$  の値に関しては現象が高温高圧にして且つ高速であるから尙研究の餘地が多分にあると考えられる。尙(14)式にガスの平均分子量  $M_2$  を入れれば次の如くなる。

$$G = \sqrt{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1} + \frac{\alpha p_2}{1-\alpha p_2}\right) 2 \times \frac{8,320}{M_2} \cdot T_2} \\ + \sqrt{\frac{1}{\gamma} \frac{8,320}{M_2} \cdot T_2} \quad \dots\dots\dots(14)$$

## II 爆轟ガス噴出速度の數値計算

數種の爆薬に就き密度とガス噴出速度との關係を計算し、次に各種の代表的爆薬に就き實用密度附近でのガス噴出速度を計算して見よう、それには先づ靜的特徴數を計算しておく。

### 1. 計算に使用する爆薬の靜的特徴數

番號	名 稱	分子式又は組成	生成熱 cal/g	爆發熱 cal/g	爆發 温度 °k	比容 l/kg	火 薬 力 1-kg/cm <sup>2</sup> kg
1	ピクリン酸	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> OH <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	220.7	782	3,270	857	10,600
2	トリニトロトルオール	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	66.65	810	2,950	858	9,580
3	テトリル	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NCH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	-20.75	902	3,570	914	12,340
4	ニトロペンタ	C(CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	330.7	1,471	4,725	800	13,930
5	ヘキソゲン	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	-91	1,260	4,273	909	14,700
6	雷 汞	Hg(CNO) <sub>2</sub>	-223	359.6	4,605	315	5,490
7	カーリット	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> 75, H <sub>2</sub> O, 3WM6, FeSi16	619	1,447	4,590	620	11,620
8	ダイナマイト一號	NG75, K.G.(SiO <sub>2</sub> )25	317.3	1,095	3,963	536	8,040
9	松ダイナマイト	NG92, NC8	443	1,530	4,843	712	13,040
10	機ダイナマイト	NG58, NC22, KNO <sub>3</sub> 31.8, WM3	702	1,175	3,878	577	8,470

11	梅ダイナマイト	{ NG 54, NC2, WM3, KNO <sub>3</sub> 16, Borax 25	1,410	831	2,945	613	6,840
12	桐ダイナマイト	{ NG 40, NC1.5, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 51, WM 3.75, Starch 3.75	839	1,096	3,500	849	11,250
13	硝安ダイナマイト	{ NG 8, NC 0.2, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 63.8, WM6, Starch 2, NaCl 20	839	645	2,334	742	6,560
14	硝安爆薬	{ NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 70, DNN 7, WM 3, NaCl 20	806	709	2,483	741	6,960

本表の工業爆薬の中には現在の制式のものと同様にして居る組成のものもあるが計算法は同じである。

## 2. 爆薬密度とガス噴出速度

ガス噴出速度を表わす式(14)<sup>1</sup>に於て使用するべき数値の中で他のものは比較的正確に判明するけれども $\gamma$ だけが如何なる数値を採用すべきか疑問である。それに就ては後に§5で述べる理由によつて $\gamma=1.3$ として計算する。

### (A) ビクリン酸

$\rho_1$	$M_2$	$T_2$	$\rho_2$	$\alpha$	$g_0$	G	$D_r$
0.600	25.47	3524	0.814	0.729	3652	4702	3540
0.882	25.50	3526	1.102	0.617	3855	4905	4630
1.190	25.53	3533	1.417	0.528	4101	5151	5690
1.412	25.58	3541	1.644	0.478	4293	5343	6510
1.624	25.64	3552	1.861	0.439	4503	5553	7200
1.699	25.67	3559	1.938	0.426	4573	5623	7483

Gの算出のための爆薬實體内ガス流速としては密度により大差ないから平均値として $w=1,050$  m/secを採つた。尚 $g_0$ , G,  $D_r$ の単位はm/secである。 $D_r$ は爆速の実測値であつて参考のために掲げた。 $\rho_1$ とG並に $D_r$ との関係は圖1に示す。

### (B) トリニトロトルオール

$\rho_1$ (kg/l)	$M_2$	$T_2$ (°k)	$\rho_2$ (kg/l)	$\alpha$ (l/kg)	$g_0$ (m/s)	G (m/s)	$D_r$ (m/s)
0.810	24.41	3049	1.029	0.642	3640	4630	4440
0.850	24.52	3104	1.070	0.627	3663	4653	4742
0.940	24.71	3124	1.162	0.598	3729	4719	4700
1.220	25.58	3171	1.448	0.520	3902	4892	5358
1.340	25.82	3196	1.571	0.493	3993	4983	5940
1.450	26.03	3192	1.683	0.470	4070	5060	6315
1.560	26.24	3166	1.796	0.450	4166	5156	6880
1.590	26.27	3196	1.827	0.444	4179	5169	6799
1.653	26.37	3197	1.888	0.434	4206	5196	7210

尚Gの計算のための $w$ としては $w=990$ とした。又爆速の測定値は皆主としてFriedrich<sup>8)</sup>の實驗値から採つたものである。

### (C)

#### テトリル

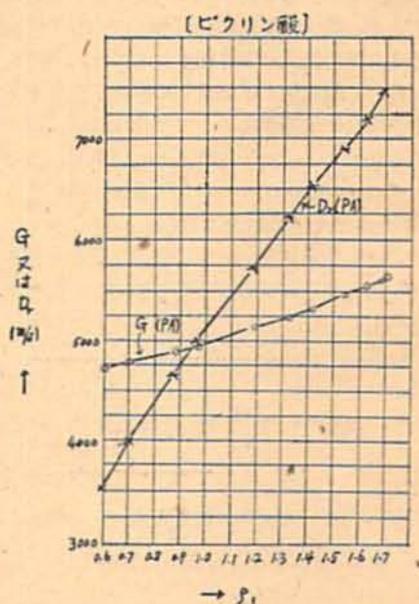
$\rho_1$	$M_2$	$T_2$	$\rho_2$	$\alpha$	$g_0$	G	$D_r$
0.520	24.02	3953	0.732	0.769	3923	5063	3940

0.960	24.12	3958	1.182	0.591	4261	5401	5387
1.394	24.23	3962	1.626	0.482	4652	5792	6942
1.518	24.26	3963	1.753	0.457	4712	5852	7328
1.679	24.31	3964	1.918	0.429	4992	6132	7740
1.691	24.31	3964	1.930	0.427	4946	6086	7625

此の場合のGの計算のためには $w=1,140$ とした。テトリルは餘り高密度によるとガス速度Gも爆速

圖 1

密度( $\rho_1$ )とガス噴出速度(G)並に爆速( $D_r$ )との關係圖



D. も却つて低下することがわかる。

(D) ニトロペンタニリスリット

$\rho_1$	$M_2$	$T_2$	$\rho_2$	$\alpha$	$g_0$	G	D.
0.500	28.7	5320	0.712	0.779	4150	5400	3967
0.966	*	*	1.188	0.589	4534	5784	5322
1.217	*	*	1.445	0.521	4772	6022	6357
1.503	*	*	1.738	0.460	5069	6319	7418
1.727	*	*	1.967	0.422	5333	6583	8350

此の場合の G の計算のためには  $w=1,250$  とした。

以上四種の爆薬に就ての計算結果を見るにガス噴出速度 G の値は爆薬密度小なるときは何れも爆速 D. より大であるが、密度増加するに従い爆速の増加率がガス噴出速度の増加率より大なるため高密度の場合はガス噴出速度の方が爆速より小さい。このことは爆速

式

$$D_r = \frac{1}{1-\alpha\rho_1} \sqrt{2(\gamma+1)R_2T_0} \dots\dots(19)$$

とガス噴出速度式

$$G = \sqrt{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1} + \frac{\alpha\rho_2}{1-\alpha\rho_2}\right) 2R_2T_2} + \sqrt{\frac{1}{\gamma} R_2T_2} \dots\dots(14)$$

とを比較して一般的に言ひ得るゝ事である。

3. 各種爆薬の爆轟ガス噴出速度 (Rüdenberg との比較)

代表的爆薬に就き實用密度附近に於けるガスの噴出速度を筆者の式 (14) と Rüdenberg の式 (1) とから計算した結果は次表の通りである。

番 號	名 稱	$\rho_1$	$M_2$	$T_2$	$g_0$	$w$	ガス噴出速度	
							村田	Rüdenberg
1	ピクリン酸	1.6	25.6	3552	4482	1050	5532	1660
2	トリニトロトルオール	*	26.3	3196	4195	990	5185	1750
3	テトリール	*	24.3	3964	4860	1140	6000	1790
4	ニトロペンタ	*	28.7	5320	5181	1250	6431	2440
5	ヘキソゲン	*	24.7	4146	4930	1260	6190	2120
6	雷 汞	3.0	71.3	5246	4784	750	5534	2182
7	カーリット	1.0	36.2	5444	4112	1110	5222	2750
8	ダイナマイト一號	1.6	40.1	4058	3828	910	4738	2570
9	松ダイナマイト	*	31.5	5498	5027	1220	6247	2640*
10	機ダイナマイト	*	40.0	4292	3942	970	4912	2570
11	梅ダイナマイト	*	36.6	3131	3520	850	4370	2100
12	桐ダイナマイト	*	36.7	3814	3880	1100	4980	2050
13	硝安ダイナマイト	1.0	30.2	2545	3078	840	3918	1680
14	硝安爆薬	1.0	30.3	2703	3168	860	4028	1760

テトリール	*	6000	1790	7573
ニトロペンタ	*	6431	2440	7840

此等三者の中で Burlot 式は單にガス噴出速度が爆速に等しいと置いたものであつて理論式ではない。然し此の實驗式の値と筆者の値とは或程度近い數を示して居る。Rüdenberg の値は明かに小さ過ぎる標である。尙  $w$  の値として日野氏の實驗値の如く 2,000m/s 附近とすれば筆者のガス噴出速度の値は前掲表の數値より約 1,000m/s だけ大きいこととなる、さすれば極めて爆速に近い數となるわけである。

IV 爆轟ガス噴出速度に関する諸家の實驗値

爆薬の爆発生成物の速度や衝動波の速度を測定した報告は随分多い。それ等は何れも方法としてはシュリーレン法にせよ他の原理のものにせよ電気火花式瞬間寫眞法か又は回轉フィルム式連續寫眞法に依るのもである。此處に諸研究者の實驗値をあけて筆者の理論

本表に依れば筆者の値と Rüdenberg のそれとの間には大きな懸隔がある、是れ Rüdenberg に於ては單に靜的エネルギーが運動エネルギーに変化すると考えた外には密度の影響や流體力學的規則を考慮して居ないの對し、筆者の場合にはそれ等を考へに入れてあるからである。爆薬の密度と共に爆速も變化し猛度も變ること一般に認められて居ることであつて、此の點 Rüdenberg の式は明らかに誤謬であると言へよう。現在までのところ筆者のガス噴出速度に関する式は少くともより合理的であると言つて差支えない。

今 Rüdenberg や Burlot と筆者の式との與える爆轟ガス噴出速度の値を比較すれば次の如くである。

名 稱	密度	村田式	Rüdenberg式	Burlot式
ピクリン酸	1.6	5532	1660	7035
トリニトロトルオール	*	5185	1750	6953

的計算値と比較することとするが、測定方法には一々誤れないでそれ等の測定値に就き代表的なもののみ取りあげる。実験の中には衝動波の速度としてあるものもあるが、筆者はガス噴出速度と初速度とは一致すべきものとするが故に初速に関しては總てガス噴出速度と見做すこととした。

Gawthrop Shepherd 及び Perrot は 40% ストレートダイナマイトにて初速度 2,040m/s、炭酸爆薬にて 1,250m/s の値を得た。又 TNT の爆発ガス運動の詳明な寫眞があるが、それを筆者が測つたのでは約 5,000 m/s の初速となる、而して何れも高熱噴出ガスは初め衝動波と速度が一致するがやがて遅れることを示した。

Laffitte 及び Patry はダイナマイトや雷汞に就き実験し、爆速 7,000m/s の場合發光ガスの初速度がこれと一致し、その進行につれ急激に速度が減少することを認めた、又氏等はダイナマイト No.1 及びテトリールに就き実験し、發光ガス及び衝動波の速度が薬包の近くでは一致し、距離と共にガス速度の方が早く減衰することを認めた。

R. Becker は爆轟ガスの發光現象の初期速度が爆速よりも早く、例えば雷汞では爆速 4,500m/s に對し發光現象の速度は 6,230m/s 又ゲールダイナマイトでは  $D_0=6,600$ m/s に對し發光ガス速度 9,500m/s 又ロペンタでは  $D_0=8,200$ m/s に對し發光ガス速度 16,200m/s と非常に大きな値を出して居る、此の結果に關し Friederich は此の發光現象は恐らく一部のガス分子が原子状に分解し非常に高温度(數萬度)で爆轟波に先行するものであらうと述べて居る、筆者自身のガス噴出速度式 (14)<sup>1</sup> はガスは勿論分子状と考えて導いたのであるが若し原子状とすれば (14)<sup>1</sup> 式中の平均分子量  $M_0$  はずつと小さくなり従つて  $R_0$  が大となり、その結果ガス噴出速度  $G$  の計算値も大きくなるわけである、此の點は氣體運動論の分子速度の式と一致するのである。これにて Becker の異常に高速な發光現象も説明がつくと思われる。

此の様に發光現象が爆速に比して超高速の事實があることは後に Parisot も觀察して居る。即ち、例えばヘキソゲン管中に填めて發光現象の初速を測定した結果外界の媒體により差異があるが例えば空気中では次の様な値を得て居る。

$p_1$	D	發光現象の初速
0.75	4,700 m/s	6,900m/s
0.92	5,400	13,200

これも前述の場合の如く原子状のガス噴射であると考えられるが、又粉状爆薬の表面は完全に平滑と言う譯ではなく微細な凹凸があるから局部的に凹面から出るガスは表面を離れた後初速よりも増速されることがあ

り得る。

Patry<sup>10)</sup> の実験結果はガス噴出の初速と衝動波の初速とは常に完全に一致することを示している。而も密度  $p_1 < 1.0$  の実験ではピクリン酸とテトリールに就て  $p_1$  の如何に拘らずガス噴出速度は常に約 6,200m/s で一定であり、それは大氣中の振動傳播の限界であると彼は考えた。然し此の爆発生成ガスの速度が密度に無關係であると言うのは甚だ疑問であると筆者は考える。

尙 Parisot<sup>11)</sup> の 65% 硅藻土ダイナマイトの実験では密度とガスの初速との關係は次表の通りである (13 mm 管中)

$p_1$	0.73	0.98	1.08	1.44
D	1850	2320	2850	5040
$g_0$	2850	5200	5300	7250

斯の如く密度によりガス速度は非常に變化している。

Payman 及び Woodhead は 113 g 入りセルモット薬包より發生する衝動波と爆発生成物との速度を薬包の軸方向と側面方向につき詳細測定して居るが、軸方向には 3,040m/s 側面方向には約 1,800m/s であつて、波とガスとの初速は大體一致して居る。軸方向には筆者の理論の所で述べた如く、爆轟波に伴う爆薬體積内のガスの流れがあり、それがそのままガス噴出速度に加算されるから側面方向より大きい値を示すのである。セルモットの如き炭酸爆薬はガス噴出速度が小さいことは前記 Gawthrop 等の実験でも此の Payman 等の実験でも同じである。炭酸爆薬に就ては別に Payman 及び Robinson は衝動波の初速度が 1,000 m/s 附近であり、又硝安爆薬に就き Payman 及び Woodhead は空氣中に懸吊爆発せしめて衝動波の初速として 3,000m/s 附近を得て居る。

Comey は紙筒密閉管内でのダイナマイトの衝動波の發生速度は爆速に等しいとしている。

清水氏の實驗に依ればピクリン酸等に就き次の様な結果を得て居る。

薬種	$p_1$	D	$g_0$
ピクリン酸	1.3	5650	2700
T N T	1.3	5530	2590
雷汞	3.5	4600	2320

南坊氏の方法は寫眞法でなく單にブリキ管内の殉爆傳達速度の實驗であるが、それによると此の速度を衝動波速度又はガス速度と見做すとして、それと爆速との關係として桐ダイナマイト以外は爆速より衝動波の速度が大きく出ている。然しその値は何れも爆速に近い數値である。

窒化鉛管に就ての Payman, Woodhead 及び Titman の實驗の結果は最大火焰速度が 4,000 m/s となつている。

以上に列挙した多數の實驗値は同種の爆薬でも相互

に相當の差異がある。それは使用薬量の多少、密度の大小、紙筒か鋼管か鉄管かで被包してあるかないか、寫眞撮影法が瞬間的か連続的か等の実験条件の違いに基づくものであろう。然しそれ等を通観して大別すれば概ね次の3種に区分出来る様である。

区分	ガス噴出速度 (m/s)	薬 種
1	2000~4000	弱い爆薬、炭質爆薬、極少量の強い爆薬
2	5000~6000	強い爆薬、芳香族系等
3	>10000	特殊の発光現象 (原子状)

筆者の式は爆薬が固有爆速に達する条件を既に前提として有して居るのであるから極少量の薬量の場合の実験値とは合致しない筈である、然し前節に示した計算値は炭質爆薬にて上表の1の区分に入り他のより強い爆薬にては2の区分に入るものであつて、(14)又は(14)<sup>1</sup>式はガス噴出速度を表わすに妥當な式と言えるであらう。

#### V 高圧高速流動の場合の氣體の比熱比 $\gamma$ に就て

爆発生成ガスが爆薬の初めの容積から噴出する場合には高温高圧である他に高速と言う条件が加わる、即ち爆源附近のみを考察するときは極めて微小時間内の分子運動を取扱うことになる。従つて氣體の比熱や比熱比  $\gamma$  に就ても静的実験の結果から得られる値を其の儘使用出来ない場合が多いと考えられる。

温度と比熱との関係は理論的にも実験的にも相當究明されているが高圧高速の条件下の研究は見當らない。それで此の様な場合の比熱特に比熱比に就き考察して見たい。

先づ比熱と壓力との熱力学的關係式

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \dots\dots\dots (20)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \dots\dots\dots (21)$$

及び

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \dots\dots\dots (22)$$

があるから状態式として

$$P(V-\alpha) = RT \dots\dots\dots (5)$$

を用うれば

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-\alpha} \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0 \dots\dots\dots (23)$$

従つて (20) から

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial V}\right)_T = 0 \dots\dots\dots (24)$$

となる。

又 (5) 式より  $V$  を  $T$  に就き微分すれば

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \\ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = 0 \dots\dots\dots (25)$$

となる、故に (21) より

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = 0 \dots\dots\dots (26)$$

即ち (24)、(26) より此の状態式では  $C_p$  も  $C_v$  も壓力に無關係と言うことになる。

次に  $C_p$  と  $C_v$  の關係は

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ = \frac{R^2 T}{P(V-\alpha)} \\ = R \dots\dots\dots (27)$$

即ち  $C_p$  と  $C_v$  の比は

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} \dots\dots\dots (28)$$

となり、理想氣體の場合と同一の關係となる、之は  $\gamma$  が壓力に無關係なることを示して居るので、實驗的事實と相違している點がある。例えば Hubbard 及び Hodge の空氣、窒素及び炭酸ガスに就ての超音波速度測定値からの  $\gamma$  の値は壓力が高くなると時相當大きくなつて居る。それは其の前に Jacob の熱力學的數値から定めた値と例えば  $N_2$  に就ては近い値ではあるが少し大きい。即ち次表に示す値である。

$N_2$  の  $\gamma$  の値 (27°C にて)

P (kg/cm <sup>2</sup> )	Jacob	Hubbard and Hodge
0	1.400	1.404
50	1.485	1.491
100	1.562	1.574

これにより状態式として (5) 式を使用するのは眞の意味では正確ではないことがわかる。然し乍ら一方温度の影響としては高温では  $\gamma$  の値は小さくなるのであるから此の高温と高圧との影響が互いに打消しあつて、例えば砲内彈道學にて Charbonier や Sugot の使用した如く比較的静的過程としては例えば  $\gamma=1.25$  の如き値が妥當と認められることになるのである。

然し爆薬ガスの様な甚だしく動的な現象に對しては事情は異なる。一體氣體分子の運動は並進、回転及び振動の自由度を有するのであるが、それは普通の状態の場合のことであつて、超高速にして而も所謂 Closest Packing の状態即ち氣體の密度が極端に高い場合や、加壓現象が非常に急激で氣體分子の内部エネルギーの變化が外部エネルギーの變化に時間的に附随し得ないための緩和現象を考慮に入れる必要がある様な場合には普通の比熱理論より比熱値は適用され得ないと筆者は考える。即ち筆者の考えに従えば高圧高速に於ては

氣體分子の運動の自由度は或程度制限されることとなり、比熱  $C_v$  が一自由度に對し  $\frac{1}{2}R$  づつの値を持つことからして  $C_v$  の値が減少し、従つて (28) 式から想像される通り  $\gamma$  の値が増加するであろう。極端な場合として自由度が1ならば  $C_v = \frac{1}{2}R$  であつて  $\gamma = 3$  となるのである。これに關して我々は Jouguet の所謂 gaz Hydraulique (水力學的氣體) と定義したところの  $\gamma = 2$  とする高速氣體の取扱いを想起する。

今氣體分子の有するエネルギー  $E$  を外部エネルギー即ち並進エネルギー  $E_a$  と内部エネルギー  $E_i$  とに分けて考えれば、氣體分子1モルの恒容比熱  $C_v$  も外部比熱と内部比熱とに分けて

$$C_v(\omega) = C_{v_a} + C_{v_i}(\omega) \\ = \left( \frac{\partial E_a}{\partial T} \right)_v + \left( \frac{\partial E_i}{\partial T} \right)_v \dots \dots \dots (29)$$

と書くことが出来る。此處に  $C_{v_a}(\omega)$ ,  $C_{v_i}(\omega)$  なる記號は之等の量が變化の速さに依存することを示す。普通の状態では  $E_a$  と  $E_i$  とは或平衡關係にあるわけであるが、非常に急激な加壓を受けて氣體分子が斷熱壓縮を受ける場合には加壓エネルギーは先づ此の加壓面と接する氣體分子の並進エネルギーとなり、それが分子衝突と云う過程を経て他の分子の並進エネルギーを増すと共に分子回轉のエネルギー及び分子振動のエネルギー等にも變化して平衡に近づいて行く。此の様に最初に瞬間的に増加したエネルギーは殆んど全部外部エネルギー  $E_a$  となり、これが或緩和時間を以て新しい平衡値まで減少し、それと同時に内部エネルギー  $E_i$  が平衡の値まで増加する、従つて充分速い變化に對しては  $E_i$  は變化する暇がなく

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} C_{v_i}(\omega) = C_{v_i}(\infty) = 0 \dots \dots \dots (30)$$

となる、又充分緩やかな變化即ち靜的變化に對しては

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} C_{v_i}(\omega) = C_{v_i}(0) = C_i \dots \dots \dots (31)$$

となる、此の  $C_i$  は Planck-Einstein や Nernst-Lindemann や Debye などの比熱式として與えられるものである。

(29), (30) 及び (31) より

$$C_v(\infty) = C_{v_a} \dots \dots \dots (32)$$

$$C_v(0) = C_{v_a} + C_i \dots \dots \dots (33)$$

又  $\gamma$  と變化の速さとの關係は

$$\gamma_{\infty} = \frac{C_p(\infty)}{C_v(\infty)} = 1 + \frac{R}{C_{v_a}(\infty)} \\ = 1 + \frac{R}{C_{v_a}} \dots \dots \dots (34)$$

$$\gamma_0 = \frac{C_p(0)}{C_v(0)} = 1 + \frac{R}{C_{v_a}(0)} \\ = 1 + \frac{R}{C_{v_a} + C_i} \dots \dots \dots (35)$$

即ち  $\gamma_{\infty}$  は  $\gamma_0$  より大となる。是れ變化が急激なる場合の  $\gamma$  としては靜的な普通の比熱値より得らるゝ値より大きい値であるべきことを示して居る。

氣體分子が緩和時間に匹敵する程度の充分急激な斷熱壓縮を受くる場合には

$$p v^{\gamma_{\infty}} = \text{Const} \dots \dots \dots (36)$$

なる條件に従い、壓縮過程が充分緩慢で緩和時間に比し長時間を要するときは

$$p v^{\gamma_0} = \text{Const} \dots \dots \dots (37)$$

なる條件に従つて變化する。此の (37) 式の様な  $\gamma_0$  を従來火薬學にて取扱つて居た。

筆者は爆轟現象を論ずる場合の火薬ガスの比熱比  $\gamma$  としては

$$\gamma_{\infty} > \gamma > \gamma_0 \dots \dots \dots (38)$$

なる領域の値を採るべきが至當であると考えられるがそれには實際の氣體の緩和時間を測定する必要がある。

火薬ガス中最も一般的なもの  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  等である。

$\text{CO}_2$  の緩和時間に關しては相當多數の研究があるが Küchler が超音波の分散によつて測定した値は次の如くである。

$\text{CO}_2$  の温度と緩和時間 ( $\beta$ )

t°C	$\beta \times 10^6$ sec
20	6.0
100	4.8
200	3.6
300	2.7
400	2.2

即ち温度が高くなれば緩和時間は短くなる、此れは温度が高いときは振動量子  $h\nu$  の生成が容易となるからである。然しこれは常壓の場合の値であつて高壓になると振動量子の生成が困難になると想像されるから、高壓の状態では緩和時間はもつと長くなるであろう。

緩和時間は異種氣體分子との衝突の場合には又異なるものであつて、例えば  $\text{CO}_2$  は  $\text{H}_2\text{O}$  との衝突ではその振動量子の消滅が速かである (Knudsen 及び Fricke)。

$\text{H}_2\text{O}$  (水蒸氣) の緩和時間に關してはよい測定値が無い様であるが、Ishii によれば 1,000 kHz 以下の邊の振動數で  $\text{H}_2\text{O}$  が音波の分散を示すらしく、恐らく  $\beta$  は  $10^{-7}$  sec 附近であろう。

$\text{O}_2$  に關しては Knudsen が多くの實驗を行つて居るが緩和時間は  $10^{-8}$  sec 程度で比較的長い。これは空氣中の音の吸收が  $\text{O}_2$  による分子的吸收のために起る原因となつて居る。

$\text{N}_2$  中では音の分散は観測されていないので  $\text{N}_2$  の緩和時間は極めて短いであろう。

$\text{H}_2$  の緩和時間は Itterbeck 及 Mariens によれば  $\beta = 2 \times 10^{-8}$  sec であり短い。

COに就ては Sherrat 及 Griffiths<sup>32)</sup>によれば 1,000 ~ 1,800°C なる温度での測定では  $\beta = 1.1 \times 10^{-6}$  sec である。 $\beta$  の値は温度により変化しない。

NOに就ては Kneser<sup>33)</sup>によれば  $\beta < 10^{-6}$  sec であり、分子振動量子と電子項とのエネルギー平衡の遅れは常温でも無いことが明らかにされた。即ち常温でも両者間のエネルギー交換は充分速かである。

NH<sub>3</sub>では雷の分散に関する Steil<sup>34)</sup>の實驗に依れば常温で  $\beta = 4 \times 10^{-7}$  sec である。

CH<sub>4</sub>では明瞭な緩和時間は無く或程度分布している (Teilfar and Pielmeier<sup>35)</sup>)。

上記の如く爆発ガスの各成分気体で緩和時間は大體測定されて居るのであるが、各気体は異種気体との衝突の場合はその値が変化するのであつて例えば O<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> との衝突では  $\beta = 2 \times 10^{-6}$  sec となる。此の様に變化するから爆発の爆發時のガス状態そのものに就き  $\beta$  を測定しなければ眞實の爆発ガスの  $\beta$  の値は現在の所計算では求められないわけである。然し大略を推定するに高圧の條件を考慮するとき爆発生成ガスの緩和時間としては  $\beta = 10^{-6} \sim 10^{-7}$  sec 程度と見て差支えない様に考えられる。

今假りに、爆発ガスが 5,000 m/s の速度で爆発の原容積中から噴出するとせば  $10^{-6}$  sec 間には 0.5 cm の距離を進行することとなる。即ち爆発表面の直前では爆発ガス分子の外部エネルギーと内部エネルギーとは平衡に到達する時間がない。従つて  $\gamma$  の値は靜的な普通に用うる  $\gamma_0$  よりも大きいであろう。若し高圧高速であつて気体分子の自由度が並進運動の 3 自由度のみ許されるとすれば単原子分子の場合と同様にして  $\gamma = 1.67$  となる。實際分子の並進運動のエネルギーの交換は極めて少數の衝突により速に行われ熱的平衡が成立すると言われているから爆発ガスの噴出の場合には温度が低ければ  $\gamma = 1.6$  附近としなければならぬであろう。然し高圧高速の他に高温の條件があり、之は  $\gamma$  の値を小さくする。而してこの様に高圧、高速、高温の三條件を勘案すればガス組成による差異よりも、斯の如き異常状態であることが  $\gamma$  の値を定めるに優勢の役割を演ずることになる。

高温では普通  $\gamma = 1.2$  附近であるし、高圧、高速では  $\gamma = 1.6$  附近と考えられるから、筆者は彼此考慮して爆発ガスの噴出速度の計算には一應總て  $\gamma = 1.3$  を用うことにした。

## II Covolume と Closest Packing の關係

爆発が爆發する場合の如き高圧高温の状態の下では Covolume は状態式中決定的影響を有する、而してそれは最も稠密に氣體を詰めた場合即ち所謂 Closest packing の問題と関連する。

Kittel<sup>36)</sup>の研究に依れば Closest packing の場合の

状態式として

$$pv(1-\theta)^{1/3} = RT \dots\dots\dots(38)$$

を誘導している。此處に  $\theta$  は closest packing に比較した詰め方の割合 (packing fraction) であり、 $v_0$  を最小可能な體積とすれば用い得る。體積は  $v_0 = v - v_0$  であつて

$$\theta = \frac{v_0}{v} = 1 - \frac{v_0}{v}$$

となる。液體の様な密な詰め方に對しては

$$1 - \theta^{1/3} \approx \frac{v_0}{3v}$$

であるので、その近似をとつて 1 mol に對し

$$pv_0 = 3RT \dots\dots\dots(39)$$

と置いて居る。これと状態式 (5) とを比較するに Covolume は

$$\alpha = \frac{2RT}{P} \dots\dots\dots(40)$$

となり  $\alpha$  が温度に比例して大きくなり、壓力に逆比例することを示す。

さて分子の大きさや形状は分子内に於ける原子間の距離並に核の相對的位置と、之等の各原子核の周圍を包む電子雲の塊がりとに關係するものであつて、氣體運動論で取扱う様な判然たる分子の大きさを有する球と云うわけではない。然し氣體の粘性や熱傳導から一應分子の大きさなるものは算出され得る。又スペクトルや電子線干涉等から分子内の原子核間の距離も求め得る。それらに就ては Stuart; Molekülstruktur (1934) に精しく記載されてある。

今氣體分子の直徑を  $\sigma$  としその質量を  $M$  とするとき、その氣體の粘性  $\eta$  の温度による變化は Sutherland<sup>37)</sup>によれば

$$\eta = \frac{B\sqrt{M}}{\sigma^2} \cdot \frac{T^{3/2}}{T+C} \dots\dots\dots(41)$$

である。此處に  $B$  は一般常數にして  $C$  は其の物質の常數である。Max Trautz<sup>38)</sup>は Sutherland の理論を改良し、 $\ln \eta / \ln T = m$  として  $C$  を温度により變化するものとした。即ち

$$C = T \frac{m-1/2}{\eta_0 - m} + \frac{dc}{dT} \cdot \frac{T}{\eta_0 - m} \dots\dots\dots(42)$$

とし、極めて高温の場合の分子直徑を次式から計算した。

$$\sigma_{\infty} = 2 \sqrt{\frac{5R^{1/2}}{64V\pi A}} \left( \sqrt{M} / \sqrt{\frac{\eta}{T}} \right) \cdot \sqrt{\frac{1}{1+(C/T)}} \dots\dots\dots(43)$$

此の式より Trautz の計算した直徑  $\sigma_{\infty}$  と closest packing の容積  $V_{\infty}$  とを記せば次表の通りである。

氣體	$\sigma_{cc} \times 10^8$ (cm)	$V_{\infty}$ (cc/mol)	$\alpha$ (cc/g)
CO <sub>2</sub>	3.33	15.8	0.36
H <sub>2</sub> O	2.72	8.4	0.47
N <sub>2</sub>	3.18	13.8	0.49
O <sub>2</sub>	2.99	11.4	0.36
CO	3.18	13.8	0.49
NO	3.01	11.6	0.35
H <sub>2</sub>	2.47	6.5	3.22
CH <sub>4</sub>	3.33	15.9	0.99
HCl	3.00	11.6	0.32

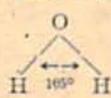
高分子の直径 $\sigma$ は温度の増加と共に減少することは既に Schames<sup>(30)</sup> の記して居る如く一般に認められていることである。又壓力の影響としては Bridgman によれば分子の壓力による體積變化は極めて小さい。

前記の表からピクリン酸、TNT、テトリールに就き爆轟ガスの Closest packing に於ける體積  $\Sigma nV$  を計算すれば次の如くなる。

薬種	$p$ (atm)	$\Sigma nV$ (cc/g)
ピクリン酸	$1.7 \times 10^5$	0.50
TNT	$1.1 \times 10^5$	0.51
テトリール	$1.8 \times 10^5$	0.52

此の数値は何れも略 0.5 にして Roth の式 (16) で  $\rho_1=1.6$  と置いた場合の  $\alpha=0.44$  より稍大きい。これは混合ガスの Closest packing の體積を單に線型組合せにて計算した、めに爆轟理論から算出される Covolume よりも大となるのであろう。何となれば前節に述べた如く爆轟の場合の様に高壓高速の状態にては分子の運動の自由度が制限される結果、自由に外部運動も内部振動も行い得る場合よりも各分子の占有する空間 (自身體積並に其の周りの極めて近い空間) が縮小されると考へられるからである。

次に見方を變えて氣體分子内の原子核の距離を Stuart<sup>(41)</sup> の前掲書により示せば次表の通りである。

分子	核距離 $\lambda \times 10^8$	形状	角度
CO <sub>2</sub>	C=O 1.15	O=C=O	
H <sub>2</sub> O	H-O 1.013 H-H 1.53		
N <sub>2</sub>	N-N 1.10		
O <sub>2</sub>	O-O 1.20		
CO	C-O 1.15		
NO	N-O 1.15		
H <sub>2</sub>	H-H 0.75		
HCl	H-Cl 1.28		
CH <sub>4</sub>	C-H 1.08	正四面體	$<109^\circ 28'$
NH <sub>3</sub>	N-H 1.05 H-H 1.76	對稱ピラミッド型	

本表の数値はスペクトル解析、電子線干渉、X線干渉等から得られたものであつて、此の値から夫等の分

子直径を推定すれば前に表に示した所の氣體粘性から得られた直径の値と夫々大同小異であるから Closest packing として火薬ガスの  $\Sigma nV$  を計算するに用いた  $V_{\infty}$  乃至  $\alpha$  は妥當な數値である。従つて爆轟ガスの場合には此の Closest packing のときの各氣體の自身體積の總計たる  $\Sigma nV$  より稍小さい値を示す所の Covolume に關する Roth の式

$$\alpha = \frac{1.5}{1.26 + 1.33\rho_1}$$

を使用するのが正しいと考へられる。

## Ⅶ 結 論

爆薬の爆發生成物の薬柱よりの噴出速度に關し理論的研究を行つた式を導いた。

$$v_0 = \sqrt{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1} + \frac{\alpha\rho_2}{1-\alpha\rho_2}\right) 2R_2T_2} + \sqrt{\frac{1}{\gamma} R_2T_2} \dots \dots \dots (14)$$

但し記號の意味は  $\gamma$  = 比熱比,  $\alpha$  = Covolume,  $\rho_2$  = 爆轟ガスの密度,  $R_2$  = 爆轟ガスの氣體恒數,  $T_2$  = 爆轟温度 =  $\frac{27}{\gamma+1} T_0$  である。

本式より計算したガス初速  $v_0$  の値は既往の諸研究者の實驗値と比較するに妥當な値である。次に高壓高速且つ高温の場合の氣體の比熱比  $\gamma$  に關し考究し、高速運動の場合の氣體分子の緩和現象を考慮するとき  $\gamma$  の値は高壓高速の條件の場合の他に更に變化を受くることを論じた。

爆轟ガスの Covolume と Closest packing の場合のガスの自身體積とを比較し、Roth の Covolume 式が筆者のガスの噴出速度の計算の場合役立つことを示した。

## 文 獻

- 1) E. Bollè; Explosion und Explosionswellen (Auerbach-Hort. Handb. der Physik, u. techn. Mechanik 6 (1928) 310)  
火薬學教室、爆轟論講義：火兵學會誌28(1935), 303
- 2) Rüdénberg; Artillerie Monatshefte (1916), 285
- 3) Burlot, Mem. de l'Artill., 5 (1926), 935
- 4) Jouguet; Mécanique des Explosifs, (Encyclopedie Scientifique, Doin 1917)
- 5) Schmidt; Zeits. Schiess-u. Sprengst., 30 (1935), 364
- 6) Roth; Zeits. Schiess-u., Sprengst., 34(1939), 193
- 7) 山家; 火兵學會誌, 32 (1939), 512
- 8) Friederich; Zeits. Schiess-u. Sprengst., 28 (1933), 2, 51, 80, 113

- 9) 日野; 火薬協会誌, 8 (1948) 9.47
- 10) Gawthrop; Shepherd and Perrot, J. Frankl. Inst., 211 (1931), 67
- 11) Laffitte et Phtry; Compt rendus, 191 (1930), 1335
- 12) 同上; Compt. rend., 192 (1931), 744
- 13) R. Becker; Jahresb. VI des Chem. Techn. Reichsanstalt 6 (1927), 97
- 14) Friederich; Zeits. Schiess-u. Sprengst., 28 (1933), 113
- 15) Parisot; Mem. de l'Artill. Francaise, 3 fas. XIII (1939)
- 16) Patry; Combustion et Detonation des Substances Explosives, Paris, (1933), 109~143
- 17) Parisot; 前出
- 18) Payman and Woodhead; Proc. Roy. Soc. A. 163 (1937), 1575
- 19) Payman and Robinson; Safety in Mines Research Board, (1926) Paper No. 18
- 20) Payman and Woodhead; Proc. Roy. Soc. A. 163 (1937), 575
- 21) Comey; Report of 7th Int. Cong. Appl. Chem. Vol. 3, p.30
- 22) 清水; 火研報甲第 277 號 (1937)
- 23) 南坊; 火兵學會誌, 31 (1937), 28
- 24) Payman, Woodhead and Titman; Proc. Roy. Soc. A. 148 (1935), 604
- 25) Hubbard and Hodge; J. Chem. Physics. 5 (1937) 978
- 26) Jacob; Zeits. techn. Physik, 4 (1923), 460
- 27) Kühle; rZeits. Phys. Chem., (B), 41 (1938), 199
- 28) Knudsen and Fricke; J. Acous. Soc. America, 12 (1940) 255
- 29) Ishii; Scient. Pap. I. P. C. R. 26 (1935), 201
- 30) Knudsen; J. Acous. Soc. America, 6 (1935), 197 等
- 31) Itterbeck ed Mariens; Physica, 7 (1940), 938
- 32) Sherrat and Griffiths; Proc. Roy. Soc. London (A) 147 (1934), 292
- 33) Kneser; Ann. Phys 39(1941), 261
- 34) Steil; Zeits. Phys. Chem. (B) 31 (1936), 343
- 35) Teilfair and Pielmeir; Rev. Scient. Instr, 13 (1942), 122
- 36) Kittel; J. Chem. Phys., 14 (1946), 614
- 37) Geiger; Handb. d. Physik. 9 (1926), 417
- 38) Max Trautz; Ann. d. Physik, 15 (1932), 209
- 39) Schames; Phys. Zeits., 29(1928), 91; 32(1932), 16
- 40) Bridgman; Rev. mod. Physics, 7 (1935), 4
- 41) Stuart; Molekülstruktur (1934), Tab. 95, 96

## 三硝酸テトラグリセリンに就て

(昭和 24 年 6 月 10 日 受理)

齋 藤 耀

(薬澤薬品工業京都研究所)

### I 緒 言

筆者は脂肪族アルコールの硝化反応機構の研究中、四硝酸ペンタエリスリットに類似のテトラグリセリントリナイトレートを得た。四硝酸ペンタエリスリットはペンスリットの名で知られる高性能爆薬で、その原料

\*) 本報告を硝化反応に関する研究第 2 報とする。當協會誌, 10, (1949) 三硝酸ニトロイソブチルグリセリンに関する研究を硝化反応に関する研究第 1 報とす。本報告要旨は日本薬劑師大會第 2 回學術大會 (昭和 24 年 7 月) に於て講演したものである。

であるペンタエリスリットはアセトアルデヒド 1 モルに對しフォルムアルデヒド 4 モル以上をアルカリの存在下に縮合せしめ、アルカリを除去した後に減壓濃縮して結晶化せしめるものである。市販ペンタエリスリットは融點 180~240° 程度の廣範圍融點を有し融點 260° の純料なものは再結晶或は四硝酸エステル等の加水分解に由つて得難いものである。此の原因は従来はペンタエリスリットのエーテルであるジペンタエリスリットの混在の爲と考えられたが既往の縮合條件では斯かるエーテル結合の生成は考えられず、寧ろテトラグリセリンの混在を豫想せしめるものがある (ジペ