報　　文

混酸の比電気傳導度の測定

（昭和27年3月20日受理）

吉田銀次郎・亀石正之

（九州工業大学爆発物教室）

Ⅰ 序　　言

現在硝化反応に使用されている混酸の配合成分及び倍数は，被硝化有機化合物の種類，硝化の程度，反応條件等に応じて実験的に選択されているが，未だ理論的方針は確定されてはいない。

最近の学説に従へば，硝化機構は混酸中に形成されるイオンと被硝化物とのイオン交換反応，所謂 addition-elimination に依ると考えられ，硫酸は硝酸に比べて強酸であるため，硝酸は塩基として作用し nitronium-ion を生ずる。この nitronium-ion は強い求電子であるために，これと被硝化物との間にイオン反応が生ずることによつてニトロ化合物が生成されると考えられる。[1] 然し混酸中には硫酸，硝酸分の他に水分の三成分を含み，この三成分相互の効果が複雑なため，容易に解明出来ない状態にある。

吾々は混酸に於けるイオンの解離状態と硝化能力との関係を究明すべく，その手始めとして硫酸，硝酸及び混酸の比電導度を濃度，配合比，温度等を変化させて測定してみた。

Ⅱ 実 験 方 法

比電導度の測定には凡て Arrhenius の電導度測定容器（直径 15mm の白金製円型極板，電極間距離 60mm）を用ひ，Kohlrausch-Bridge を以て測定した。

1. 硫酸の比電導度の測定（使用酸　最純 98.72% H_2SO_4, S.G. : 1.84）

硫酸を稀釈し，その比重によつて求めた各濃度の硫酸水溶液の 10°～50°C 間の比電導度を測定した。

2. 硝酸の比電導度の測定（使用酸　最純 69.80% HNO_3, S.G : 1.42）

（1）と同様な方法に依り測定した。

3. 混酸の比電導度の測定（使用酸　98.72% H_2SO_4, 69.80% HNO_3）

両酸の容積比 $^1/_{10}$ の割合で変化させた混酸を調製して10°～50°C 間の比電導度を測定した。

4. 混酸の水分増加による比電導度の変化

下表の如き基準とする6種の混酸に逐次水を加えてゆき，10°～50°C 間の比電導度を測定した。

表Ⅰ　混酸配合数値表

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
H_2SO_4	0.46	0.91	1.83	3.66	5.50	16.50
HNO_3	1	1	1	1	1	1

（註，上記の数値は両酸を純酸とした配合重量比である。

Ⅲ 実験結果及び考察

1. 硫酸及び硝酸の比電導度

（結　果）

硫酸及び硝酸の比電導度の測定の結果は図1及び図2に示す通りである。

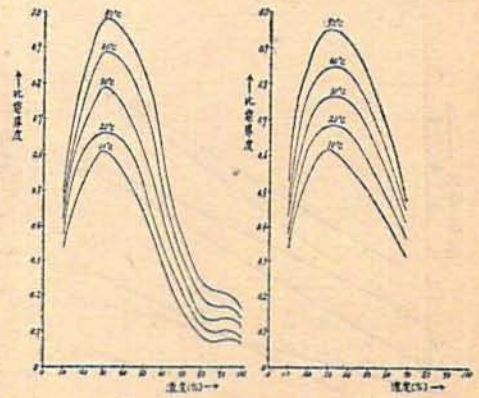

図1　硫酸の比電導度

図2　硝酸の比電導度

之等は F. Kohlrausch[2] や J. L. R. Morgan[3] 等の測定値と大差はない。即ち硫酸，硝酸共に濃度上昇に伴ひ比電導度は上昇し，何れも 30～40% に於て最高値を与え，その前後に於て急激に降下し，硫酸の場合は 93～95% で再び極大値を示す。又温度上昇に従つ

て比電導度は上昇する。硝酸では69.8%以上の濃度での比電導度を求めることは出来なかつたが，文献に依れば96%附近で極小値を示し，再び上昇することを示している。

(考　察)

硫酸及び硝酸では10～40%の濃度では比電導度に大した差は見られないが，濃度の大なるところ（例えば70%附近）では両酸に相当の比電導度の開きを生ずる。これより見て 30～40% 附近の濃度では H_2SO_4 と H_2O，又は HNO_3 と H_2O 間の各の ionization の傾向が大であり，それ以上では H_2SO_4 又は HNO_3 の分子の形による影響が次第に増加するためと思われる。又硫酸ではその粘度が幾らか影響してくるのは勿論のことである。

$$H_2SO_4+H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^- \quad \cdots\cdots(1)$$

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^- \quad \cdots\cdots(2)$$

(1)式は $H_2SO_4 \cdot H_2O$ で 84.21% H_2SO_4 であり，之は図上で現われているが，40% H_2SO_4 ($H_2SO_4 \cdot 8.16H_2O$)，30% H_2SO_4 ($H_2SO_4 \cdot 12.8\,H_2O$) 附近で何故に比電導度即ちイオン化が大となるかは未だ不明である。(水化物に就ては $H_2SO_4 \cdot H_2O$ 及び $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ が確認され，その他 $3H_2O$ 等の多くの水和物の存在も論ぜられているが，確認されて居ない。)[4]

別に Chédin 氏等のスペクトルの測定から見ると，H_2SO_4 band が 100～50% で見られ 50% で消失する。HSO_4^-band は 90% 附近で現われ，水溶液となるに従ひ之が増加し，別に SO_4''band が75% 以下に於て次第に増加するとの実証がある。

ここに H_2SO_4 は50% 以下では消失し，95% 以上では硫酸の重合が起つて居り，比電導度は低下し，90% 附近からは HSO_4^- が急激に増加するため，比電導度は急激に増加するが，50% 以下では全く HSO_4^- が主体となり，30% 以下になると H_2O の増加がイオン化を妨げるのではないかと思われる。

HNO_3—H_2O では30% HNO_3 ($HNO_3 \cdot 8.2H_2O$)，40%HNO_3($HNO_3 \cdot 5H_2O$) が如何なるイオン解離状態にあるかは明らかでない。

図1及び図2から酸成分別に温度と比電導度の関係を追跡すると，ほぼ直線となるので，平均法によつて値を計算して図示したものが図3及び図4である。

之等から見ると H_2SO_4 及び HNO_3 共に30～40% の濃度に於て比電導度の温度勾配が最大であり，その前後は次第に低下している。更に各直線の勾配（比電導度～濃度）を図示すると，図5となり，H_2SO_4，HNO_3 共に 40% で最大勾配を得る。之は 40% の際が温度に対して比電導が甚だしく影響を受けるもので，硝酸よりも硫酸の方に影響が大きい結果を示した。この点から濃度の大なる方では硫酸，硝酸に大した差はないが，濃度の小なる方では硝酸の影響が小である。即ち水の多いところではイオン化傾向に温度の影響は大きいものではないとも云える。

硝化がイオン反応と見做すと，一般に用いられている混酸成分に於て硝酸分が 20～50% の間では温度の影響は大ではないが，硫酸は温度の影響が大であるから，温度を上げる程温度上昇による効果は促進するとも云える。(但し，これは各酸別々の場合で，混酸とし

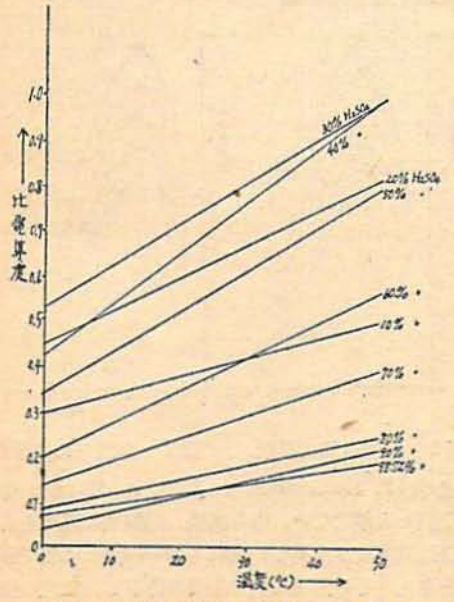

図3　硫酸比電導度の温度による変化

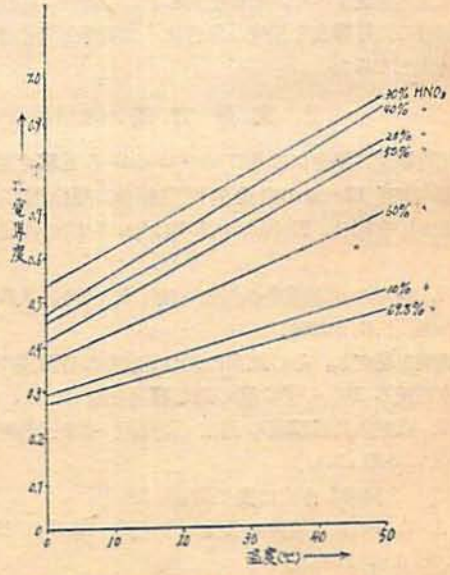

図4　硝酸比電導度の温度による変化

ての見解は別となる。)

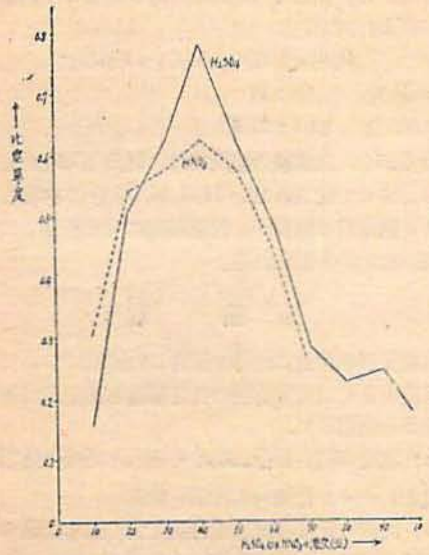

図5　硫酸と硝酸の濃度による比電導度変化

2. 配合混酸の比電導度

(結　果)

図6に示す通りである。

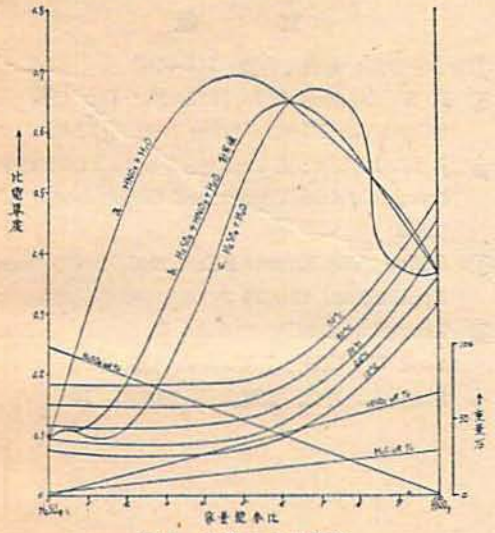

図6　混酸の比電導度

硫酸1容：硝酸0容から逐次硝酸の量を増加して比が1：1となるまで比電導度には殆んど変化はなく，それより硝酸の量が増加するに伴つて比電導度はやや急激な上昇を示す。何れの割合の混酸でも温度上昇による比電導度への影響は略同率と見られる。

(考　察)

図1に使用した硫酸及び硝酸の単独比電導度（a及びb）と，硫酸及び硝酸の比電導度を使用割合で計算した比電導度和（c）を付け加えた結果と対照して混酸の比電導度は個々の酸の比電導度が夫々混酸中で単独に働いて居らず全く別な形で現われる。

硫酸分の多い場合，即ち硫酸が$^{9}/_{10}$位迄は比電導度に変化が見られない。この範囲では遊離のH_2SO_4が分子の形，或はその重合の形で存在し，イオン化されたものの電導度を妨げているものと見られる。硫酸が$^{5}/_{10}$以下になるとHNO_3の増加（或ひはH_2Oの増加）による単独比電導度の効果と逆に比電導度が上昇していることは分子形硫酸の電導度阻止よりも硫酸によるHNO_3のイオン化量増大が比電導度増加として現われたものであろう。

本実験に於て混酸中のHNO_3が40%以下の際，H_2SO_4によるHNO_3のイオン化が相当効果ありと見られ，HNO_3が50%以上になると，H_2SO_4がH_2Oのイオン化に消費されるのではあるまいか。本例で硝酸$^{9}/_{10}$混酸配合は，

	H_2SO_4	HNO_3	H_2O
%	59.23	34.71	7.06
mol数	0.60	0.55	0.39

である。

Groggins[6]氏は工業的に便利な速度で硝化が進むのは（H_2SO_4mol）と（HNO_3mol+H_2Omol）がある割合を越えた場合で，ベンゾールではこの比が偶然1になると発表し，渡辺貞良氏[6]は無水混酸でNO_2に相当する$HO\cdot NO_2$のmol%はHNO_3が40%の時最大となり，又混合熱もHNO_3 40%の時最大となることを指摘している等からしても，上記の推測に大した誤りはないものと信じられる。

3. 混酸の水分増加による比電導度の変化

(結　果)

図7に示した等温度図に於て（1），（2）及び（3），即ち配合硫酸量の小なる混酸では比電導度は水分増加，温度上昇に伴いほぼ直線的に上昇している。

然しながら，（4），（5）及び（6），即ち配合硫酸量の大なる混酸では各混酸共に水分の多い点では水分増加に伴い比電導度は直線的に上昇するが，含有水分が少くなるとき，即ち硫酸量が増加するときは比電導度には大した変化は見られない。然しながら之等の組成の混酸（4），（5）及び（6）の温度上昇に対する比電導度の上昇は直線的になる傾向を示している。

(考　察)

図7に於て各直線部分の同じ比電導度を与えるところの比（曲線勾配）は殆んど等しいと見做し得る故，各曲線は比電導度軸上に於て硫酸の重量%が0となる点で会することになる。(各温度により，この比電導度軸上の位置の異ることは勿論である。)即ち同一温度に於て硫酸分が甚だ多くならない範囲で，硫酸と硝酸

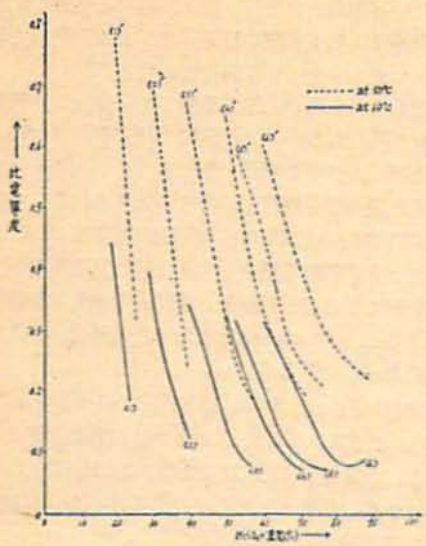

図8　混酸水分増加と比電導度
（註. 上図曲線の（）中の番号は，表Ⅰに示した各混酸番号に同じ）

の割合を変えた際，比電導度と H_2SO_4% の関係は $H_2SO_4 \rightarrow 0$ の点から引いた直線，即ち $x/y=\text{const}$ で示される。又図7の10°Cに於ける曲線から H_2SO_4 の等重量%に於ける比電導度値を抜き出して H_2O% 又は HNO_3% 対比電導度を示したものが図8である。

各 H_2SO_4 重量% の各線は多少の偏差はあるけれども，HNO_3 重量% の如何に拘らず大体一直線上に乗つている。図8では，混酸中の H_2O の重量%が混

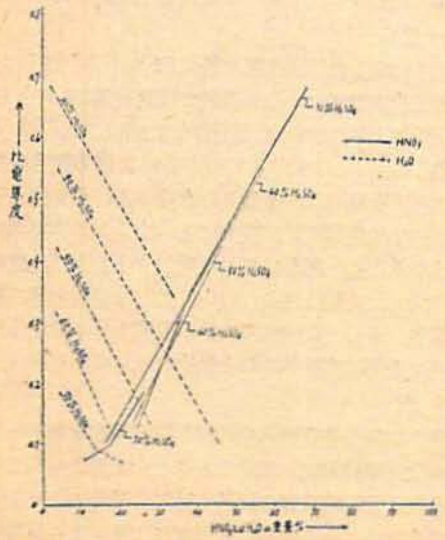

図8　等重量%の硫酸を含む混酸の硝酸及水の含有量%と比電導度（10°C）

酸の比電導度に対して大きな影響を与えていることを示している。而して $H_2SO_4+H_2O$ のイオンの解離は前の（1）式で，

$$H_2SO_4+H_2O=H_3O^+ +HSO_4^-$$

mol 比　98 : 18

wt% 比　84.5 : 15.5

であるから，本実験の範囲では，H_2O が15%以上のため，イオン化されない H_2O が，余分に存在して，イオン解離度の減少が，比電導度に最も影響しているのではないかと思われる。

Ⅳ 結　論

硫酸及び硝酸並に此等を混合した混酸について配合と温度を変えた相当範囲の比電導度を測定して得たる結果から観察して，

a）濃度の高い部分に於ける硫酸と硝酸の比電導度差異と，イオン化傾向に推定を加え，

b）混酸の比電導度は配合酸と全く異る状態にあること及び硫酸による硝酸並に水のイオン解離の傾向に論及した。

混酸中の成分比による比電導度への影響と，之が硝化に及ぼす効果に関しては更に検討を加えて後日の発表に譲り，今回は単なる実験結果の考察に止める。

文　献

① 小方芳郎；有機反応論　164～165

② F. Kohlrausch & L. Holborn ; Das Leitvermögen der Electrolyten, Leipzig, 1908

③ J. W. Mellor ; A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 8, 578 (1928)

④ Hiffen ; The Raman Effect and its Chemical Application, Ch. 24

⑤ Groggins ; Anilin and its Derivatives, New York 72 (1924), J. C. Soc. 105 (1933)

⑥ 渡辺貞良；日化，京都大会，昭和25，10

The measurement of the specific electric conductivity

By G. Yoshida & M. Kameishi

The specific electric conductivities of sulfuric, nitric and the mixed acid were measured by the Kohlrausch's method on various concentrations and temperatures.

The results is as follows;

(1) The specific electric conductivity of sulfuric acid and nitric acid between 10～50°C show maximum at about 30% concentration.

(2) The specific conductivity of the sulfuric acid and the nitric acid at any concentration are linearly increased with the temperature and the temperature inclination is maximum at 30～40% concentration.

(3) The characteristics of specific electric conductivity of each acid disappear when mixed.

(4) The electric conductivity of mixed acids is more influenced by water contents in that acid than by nitric acid contents, where both components are ionized by sulfuric acid contents.

(The Kyushu Institute of Technology)

発破後ガスの試験に就て（第一報）

（昭和27年4月28日受理）

仁多富男・岩崎信治・阿坂重文

（日本化薬株式会社　厚狭作業所）

Ⅰ　緒　　言

工業用爆薬は其の大部分が坑内で使用される関係上，その使用に当つて生成する気体の組成及びそれに影響する條件の探究は爆薬の製造上にも使用上にも極めて重要な問題である。殊に爆薬は実際使用される場合何れも幾らかの有毒ガスの発生を伴いそれは作業者の健康に関係し且つ作業の能率にも影響するものである。我々はなるべく実際使用される場合に近い條件で後ガスを試験する装置を建設し，試験に着手したのでその結果に就て報告する。

Ⅱ　従来の後ガス試験装置

火薬類の爆発生成ガスの研究は最初は主として爆轟反応の研究を目的として行なはれたのであるが，其の後実際的必要に応じて爆薬が実際使用される場合に生ずる気体生成物を対照とした研究が現れて来た。それ等の中主なるものを掲げると次の如くである。

Albel 及び Nobel の装置[1]；両氏の研究は主に黒色火薬の燃焼生成物を扱つたものであるが有名なのは容量約 45cc の肉厚ボンベで 10g 前後の試料によつて主として装填密度と気体生成物の組成について検討した。

Sarrau 及び Vieille の装置[2]；容量 300cc の両端を螺着した bombe を使用し，数瓦の爆薬試料（ピクリン酸其の他の爆薬）を用いて主として装填密度が爆薬の反応に及ぼす影響を研究した。又ガス容積を測定する為の装置をも工夫した。

Bichel の装置[3]；爆轟生成物の試験装置として爆薬研究室で最も一般的に使用されている。主要部は長さ 80cm，外径 50cm の鋼製円塔で内腔は深さ 48.3cm，直径 20cm で容積約 15l である。鋼製の蓋は 12 本の太いボルトで止められて居り大変強大堅固なもので最大300g迄試験出来る。

以上は主に爆発圧力の測定装置と兼用になつているものであるが爆発熱量の測定と兼用になつたものにも種々ある。

Berthelot のボンベ[4]；少量の試料を加熱した白金線