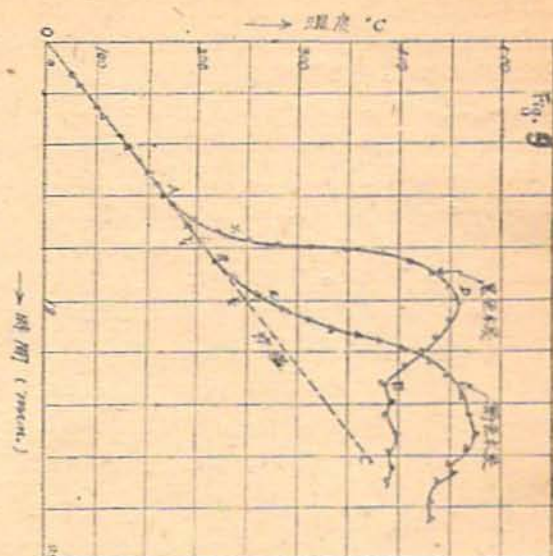


較的低温度より分解を始めるが最初分解に要する熱量が分解による發生熱よりも比較的大きい爲に自己加熱は黒色木炭の場合より緩慢に生ずる。この間の事情を証するものとして Fig 9 を示す。之は坩堝に試料約 10g を入れ、その内部に熱電對と空氣送入口を入れ、直線的に温度を上昇せしめて黒色木炭と褐色木炭の温度變化を見たものである。即ち黒色木炭では温度上昇が極めて急速に行はれる事を知る。

各種類の影響に就ては次報に總括して述べる事とするが活性炭に對しては發火點に對する影響が極めて大きく、燃焼速度には大なる影響はない。又黒色木炭等では發火點はそれ自體低い爲に對しても左程の影響はないが燃焼曲線には相當の影響を受ける。之は黒色木炭等は活性炭の如く比較的純粋な炭素ではなくして多くの殘存有機物を含み、燃焼過程自身が隨時變化しつゝある爲に對する影響を受ける反應



と然らざる反應とが存する爲と考へられる。(續く)

炭礦爆薬の爆發時に於ける食鹽の機能に就いて

(昭和 23 年 1 月 25 日受理)

會員 村 田 勉*

(第一報)

I 緒 言

炭礦爆薬中の一成分たる食鹽の作用に關しては、從來爆發時には食鹽は燃焼するだけで大して熱を奪はないから爆勢には大きな低下を來さしめないが、爆發後の瓦斯の膨脹の際氣化して大なる氣化熱を奪ひ瓦斯温度を低下せしめると考へられてゐる、然しかゝる定性的な説明では現象の正確なる認識とは言へないので、此處には定量的に理論的計算を行つて考察することとする。

II 食鹽の既知性質

1 氣壓の下で温度と食鹽の状態變化との關係で既知のものは次の如くである。

* 日産化学工業株式会社豊工場

表 1

變 化	温 度 (°K)	熱の吸収量 (Kcal/mol)
融 解	1,073	7.2
蒸 發	1,712	44.68
解 離	3,000	69.8

但し解離の場合

$2\text{NaCl (氣體)} \rightleftharpoons 2\text{Na (氣體)} + \text{Cl}_2 - 139.6$ の解離度は $3,000^\circ\text{K}$ にて 0.00947 即ち 1% 足らずであり、その際の解離熱は常温の場合のものである。此の解離度は山家信次教授の計算値である。

III 炭礦爆薬の爆發温度及び火薬力の計算

一例として次の如き成分の硝安ダイナマイトに就き計算して見る。

NG. Gel	8%
NH_4NO_3	64%

W. M.	8%
NaCl	20%

本爆薬 1,000 g が完全酸化の爆発をなす場合の生成物の重量は次の如くである (g)。

CO ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂	NaCl
184	350	239	27	200

次に生成熱は 1,000 g に就き各成分の生成熱の和であるから

NG. Gel	423 × 0.08 = 33.8	} Kcal/kg 計 801.8
NH ₄ NO ₃	1,100 × 0.64 = 704.0	
W. M.	800 × 0.08 = 64.0	
NaCl	1,670 × 0.20 = 334.0	

但し NaCl は解離せざるものとして生成熱に加へず次に爆発生成物の発生熱量は

CO ₂	2,143 × 0.184 = 395
H ₂ O	3,200 × 0.350 = 1,120
計	1,518 Kcal/kg

故に爆発熱量 Q_p は兩者の差より

$$Q_p = 1,518 - 802 = 716 \text{ Kcal/kg}$$

此の熱量は壓力一定の場合のものであるから、之を容積一定の場合に換算するには瓦スの膨脹による仕事を加へなければならぬ。而して本爆薬の爆発生成瓦スの全容積は 741.1 であるから

$$\int p dv = 0.0242 \times 741 = 18 \text{ Kcal}$$

$$\begin{aligned} \therefore Q_v &= Q_p + \int p dv \\ &= 716 + 18 \\ &= 734 \text{ Kcal} \end{aligned}$$

之が爆発温度の計算に使用すべき爆発熱である。次に生成物の比熱を求めよう。

$$\text{CO}_2 \left(0.290 - \frac{87.8}{T} \right) \times 0.184 = 0.053 - 16.2 \times \frac{1}{T}$$

$$\text{H}_2\text{O} \left(0.586 - \frac{276}{T} \right) \times 0.350 = 0.205 - 96.5 \times \frac{1}{T}$$

$$\text{N}_2 \left(0.234 - \frac{49.0}{T} \right) \times 0.239 = 0.056 - 11.7 \times \frac{1}{T}$$

$$\text{O}_2 \left(0.212 - \frac{34.4}{T} \right) \times 0.027 = 0.006 - 0.9 \times \frac{1}{T}$$

$$\text{NaCl} \quad 0.219 \times 0.200 = 0.044$$

$$\therefore \Sigma a_{cv} = 0.364 - 125.3 \times \frac{1}{T}$$

此處に使用せる比熱式は正確ではないが計算の便利のために Beyling Drekepf の著書の數値をとつた。さて爆発温度を T(°K) とすれば

$$T \Sigma a_{cv} = Q_v \text{ であるから}$$

$$T \times \left(0.364 - 125.3 \times \frac{1}{T} \right) = 734$$

$$0.364 T = 859.3$$

$$\therefore T = 2,360^\circ \text{K}$$

(但し NaCl が融解するとすれば $124 \times 0.200 = 24.8$ Kcal を差引くから $T = 2,270^\circ \text{K}$ となる)

即ち $t = 2,087^\circ \text{C} (t = 1,997^\circ \text{C})$

従つて火薬力 f は次の如くなる。

$$\begin{aligned} f &= \frac{P_0 V_0 T_0}{273} = \frac{1 \times 741 \times 2,360}{273} \\ &= 6,410.1 \text{ - atm} (f = 6,150.1 \text{ - atm}) \end{aligned}$$

IV 爆発後のワスの膨脹に伴ふ温度變化

炭層なり岩石層なりこの切羽に穿孔して爆薬を裝填し、標準裝薬の條件で爆発するとすれば、鐵砲やその他異常なき場合、爆発生成瓦斯は岩を破碎すると共に膨脹するわけである。今此の膨脹が漸熱的に行はれるとして、温度と壓力との關係は

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{r-1}{r}} \text{ であるから } r = 1.31 \text{ とし、}$$

$$T_1 = 2,270^\circ \text{K}, P_1 = 6,150 \text{ atm とすれば}$$

$$T_2 = 2,270 \times \left(\frac{P_2}{6,150} \right)^{\frac{0.31}{1.31}}$$

此の式により種々の壓力に對する温度を計算すると表 2 の如くなる。

表 2

P (atm)	T (°K)
6,150	2,270
5,000	2,160
4,000	2,050
3,000	1,920
2,000	1,740
1,000	1,476
500	1,253
100	855
50	725
10	494
1	287

即ち瓦斯が膨脹して 1 氣壓となれば温度は常温に低下する。

さて表 1 に示した如く NaCl の蒸發温度は 1,712 °K であるが之は 1 氣壓の場合であつて第 2 表の如く爆発瓦斯の膨脹時に温度が 1,740 °K では 2,000 氣壓もある場合には到底 NaCl は蒸發し得られないと考へられるが、更に此の點を明確にしよう。

V NaCl の蒸氣壓と温度との關係

液體 NaCl の蒸氣壓 P と温度 T との關係は堀場

氏等の實驗値等から次の如き近似式で與へられる。

$$\log P = 5.01 - \frac{8.669}{T}$$

これで P と T との値を計算すると表 3 の如くなる。

表 3

P. atm)	T (°K)
1	1,718
10	2,143
50	2,600
100	2,850
500	3,715
1,000	4,250
2,000	4,936
3,000	5,547
4,000	6,090

本表にてわかる通り食糧が 2,000 気圧にて氣化するためには 4,986°K と云ふ程の高温にならなければならぬのであつて、従つて爆發瓦斯の膨脹過程中には硝安ダイナマイトの場合、食糧は絶対に氣化し得ない。況んや NaCl の解離は全然起らないわけである。尙硝安ダイナマイト以外の場合でも同様に計算し得るが、その爆發壓力や爆發温度が高くとも到底表 3 の食糧の氣化條件を満し得べくもないから、何れの爆薬でも爆發時時は勿論瓦斯の膨脹中と雖も NaCl は氣化し得ないと言つても差支へあるまい、但し NaCl の融解に關してはその状態變化に伴ふ容積變化が極めて少いから、その融解點は壓力に依り餘り變化しないと考へられる。従つて爆發

時に NaCl の融解現象は起ることになる。斯の如き NaCl の高温高压に於ける状態と硝安ダイナマイトの爆發生成瓦斯の壓力温度との關係を圖示すれば圖 2 の如くである。

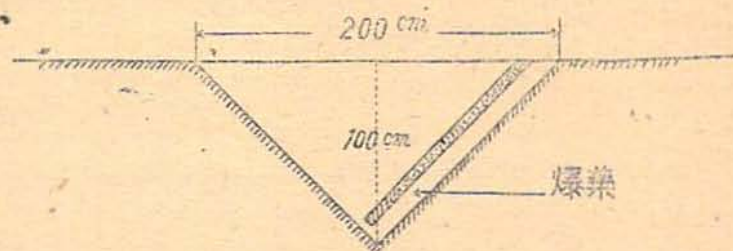
VI 炭礫爆薬中の NaCl の機能

上述の如く硝安ダイナマイト又は一般に炭礫爆薬中に含まれる NaCl は爆發時時に於ても、又生成瓦斯の膨脹過程中に於ても、融解はするが氣化及び解離はしないのである。故に NaCl の機能としては、單に其の比熱及び融解熱を爆發熱中より吸收して、爆發温度を低下せしめ且つ爆薬の威力を減ずるのみの作用をなすに過ぎない、従つて比熱及び融解熱の總和に於て NaCl に匹敵し、又はそれに優るものならば如何なる物質でも差支へないわけである。

上述の計算の前提としては爆發壓力を静力學的に火薬力を其の儘用ひたが、爆薬の比重が 1.0 附近のものでは是で差支へないと考へられる。勿論動力學的に衝動壓となれば局部的に此の壓力よりも高くなるわけであるがその場合には尙更 NaCl は氣化し難くなる。又瓦斯の膨脹を斷熱的としたが實際には岩石や石炭を破壊しつゝ膨脹するので本計算結果よりもつと温度は低下して是又 NaCl の氣化を更に困難ならしめることになる。従つて此の場合の前提の下に進めた結論は正しいと言ふことが出来る。

尙参考のために炭層内に圖の如き標準漏斗孔を生ずる如き發破を行ふ場合に爆發生成瓦斯が膨脹して自由表面まで來る時の温度を計算して見よう。

圖 1



炭層の破碎に依り生ずる漏斗孔の容積は 1.05 m³ にして、石炭の比重を 1.6 とすれば炭量は 1.68 ton となる、1t の石炭採掘に 270g の爆薬を使用するとすれば所要爆薬量は 453g となる。爆薬の比重 1.0 としてその容積は 0.4531 である。然し裝填の場合薬包間や薬包と孔壁との間隙を完全に填塞し得

ないから假りに薬の容積の半分程度の空隙があると、爆薬の爆發初容積を 0.681 とす。

さすれば瓦斯の斷熱膨脹の場合の温度と容積との關係

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

に於て $T_1=2,270$, $V_1=0.68$, $V_2=1.05 \times 10^3$,
 $r=1.31$ と置いて

$$T_2 = 2,270 \times \left(\frac{0.68}{1.05 \times 10^3} \right)^{1.31-1}$$

$$= 2,270 \times 0.103$$

$$= 235^\circ \text{K}$$

となり、爆発瓦斯が石炭なり岩石なりを理想的に破砕して全體として均一に膨脹し、自由面に出て來るときは、其の温度は充分低下し常温以下となる程である。従つて普通の破砕状態で假りに硝安ダイナマイトよりもずつと強力にして爆発温度の高い爆薬を使用しても爆発瓦斯の高温のために、坑内のメタン瓦斯や炭塵を爆発させる様なことは絶対にないと考へられる。爆薬より炭坑が爆発するのは恐らく爆発が所謂連続になる等の如き不規則の場合に限られるであらう。

Ⅶ 結 論

炭燐爆薬中の NaCl は爆発時に於ても、又生成瓦斯の膨脹過程中に於ても蒸發したり解離したりするものでないことを明らかにした。従つて火薬成分の研究方針として減熱剤としては NaCl の比熱及び融解熱の總和に等しいか又はこれに優る物質を混入すれば充分 NaCl の代りに使用され得るからそう言ふものを探索すればよいことになる。

尙單なる減熱剤でなくメタン瓦斯や炭塵の爆発を防止する機能を有する物質を研究するには、更に實驗的及び理論的研究が必要である。

(第二報)

Ⅰ 緒 言

第一報で食鹽が炭燐爆薬の爆発時並に爆発後の瓦斯の膨脹期間を通じて融解はするが氣化するのではないと報告した。従つて減熱剤としての機能としては其の比熱及び融解熱だけを考慮すればよいのである。然し乍ら減熱剤として食鹽が硝砂や炭酸カルシウムよりも多く使用される様になつて來たのは食鹽が特に坑内の爆発防止に有効であると認められたからであらう。單に減熱剤としての作用のみならば此等三者の間に大差があるとは考へ難い。筆者の消焰火薬に關する研究の経験では NaCl , KCl 或は Na_2SO_4 , K_2SO_4 等のアルカリ鹽類は火薬成分中に數%添加するだけで藥勢に變化なくとも爆発の際の第二次焰を完全に消滅させるが、硝砂や炭酸カルシウムには其の作用がない、即ちアルカリ金屬固有の

消焰能力があるのである。炭燐内のガス爆発が若しメタン瓦斯の連鎖反動的酸化に依る爆発であるとすれば上述の事實から推察して、やはり Na や K 等のアルカリ金屬はその酸化爆発を防止する機能を有すると考へられる。本報告では其の點を考察して見よう。

Ⅱ メタン瓦斯の爆発反應

炭坑内の爆発はメタン瓦斯と炭塵と二種のものの爆発が主であるが、本報告では火の着き易い前者に就き考へる。

メタンと空氣との混合瓦斯はメタンが 5% 以上 14% 以下のとき燃焼又は爆発を起し、實際問題としては 5% 以上其の附近で危険であり、採礦上の規則としては 2% 以下と規定してある。

さてメタンの燃焼を一般に

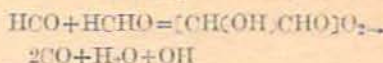


と單單に記すが、此れは單に右邊に反應最終物を並べたに過ぎないのであつて實際の反應は異なる。

メタン其の他の炭化水素と酸素との反應は、主反應の觸媒となる少量のアルデヒドが出來て始まると推定される。

Lewis 氏等が多數の人々の實驗成績から綜合した結果は次の 9 段階の反應を経てメタンは酸化されると言ふ。

1. 連鎖生成 $\text{HCHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}(\text{OOH}) \rightarrow \text{HCOOH} + \text{OH}$
2. メタン酸 $\text{OH} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
3. 連鎖化 $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{HCHO} + \text{OH}$
4. フォルムアルデヒド $\text{OH} + \text{HCHO} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$
5. 酸化連鎖 $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$
6. " $\text{HO}_2 + \text{HCHO} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{OH}$
7. 連鎖破壊 $\text{OH} \rightarrow$ 破壊
8. 連鎖分岐 $\text{HO}_2 + \text{HCHO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 3\text{OH}$
9. フォルムアルデヒド結合



即ち反應の初期にフォルムアルデヒド HCHO が少量生成すれば反應は逐次進行し、條件によつて遂に爆発に到るのである。1 と 7 とは共に表面反應があるのが特徴であるが、7 の連鎖破壊を何かの方法で生ぜさせるか或はフォルムアルデヒドを 3 乃至 4 の段階で別の反應を起さしむることに依り、全體の反應方向を變へるか或は全く反應を停止せしめ得る

と考へられる、何れにせよ反應連鎖を断ち切るによりメタンガスの爆發を防止し得る管である。

此の點に關し Hatcher, Steacie, Howland 其の他多くの人が高温でのアルデヒドの酸化が或る場合に明らかでない過程を通じて多量の CO_2 を生じ過酸を急速に破壊することを示してゐる。又 Pease は特に鹽化加里が此の反應に特別の觸媒になることを認めてゐる。

之等の事實は要するにアルデヒドの反應連鎖を特別の物質で破壊することが出来ることを示し、従つてメタンの酸化爆發を防止し得べきことを示してゐる。

III 炭礦爆薬の消焰劑

炭礦爆薬中の成分として減熱劑たる効果の上から論ずれば NaCl は何等の特長を持つてゐるとも考へられないが、消焰劑としての効果から見るときは大いにアルカリ鹽類としての特性を有してゐるのではないかと思はれる。即ち前項に述べた如く KCl がメタンの酸化反應の際 CO_2 の生成を助長することは物質連鎖となるべき單原子價基の生成を妨げ、メタンの爆發へ移行するのを防ぐこととなる。此の作用は NaCl に就いても起ると推定されるが實際に Kowalsky 等の實驗結果は此の事を裏書きしてゐる様である。斯の如き機能を有する物質は減熱劑と言ふよりも消焰劑と稱すべきである。

現在の知識の程度では爆薬中の消焰劑としてはアルカリ鹽類に限られる。而もハロゲン化合物が一番効果が大きい様である。然しそれは KCl や NaCl に限らない。沃化物たる KI や NaI や臭化物たる KBr や NaBr 等は分子量大きく更に有効であると考へられる。但し沃化物や臭化物は甚だ高價であるのが缺點である。若し之等を比較的安價に得らるれば爆薬成分中の NaCl を全然不必要にするか或は少量に減ずることが出来る。而も爆薬の威力たる藥勢を例へば硝安ダイナマイトに於ける如く 20% も食鹽を含有したものに比し餘程力を強くしてメタンの爆發を防止し得る爆薬が出来るのである。

尙メタンガスに對してではなく、炭礦に對してはアルカリ鹽類が爆發防止に有効であるか何うかは疑問であるが沃化物や臭化物は鹽化物よりも爆薬の爆發の際の後燃比 (after-flame ratio) を減ずると考へられるから、炭礦に對し着火し難い性質を持つてゐるであらう。

海鹽中には K , Na や I , Br , Cl 等が比較的豊富

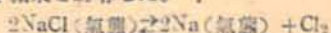
にゐるから其の粉末を炭礦爆薬中に混入するときは消焰効果は大きいと考へられる。而も價格も左程高くないから工業的に大量に海鹽入りダイナマイトの製造が可能である。

IV NaCl と熱解離

前の報告で炭礦爆薬の爆發の際食鹽は酸化することなく、従つて解離もしない事を述べたがそれは熱量計算に影響を及ぼす程度に解離しない意味である。

即ち食鹽は減熱劑としての機能から論ずれば全然解離熱を考慮する要なく、解離熱は計算にかゝらず無視し得るのである。

然し實際は極めて微量とは言へ爆發時に食鹽は解離するかも知れない、此の點を追求して見よう、山家博士は NaCl の熱解離に關し研究したがそれは次の如き結果を誘導した。



なる反應に對し、先づ各特質の化學恒數を

$$\text{NaCl} = 0.46, \text{Na} = 0.466, \text{Cl}_2 = 1.5$$

とし次に比熱を

$$\text{NaCl}(\text{氣}) : C_1 = \frac{7}{2}R + \varphi\left(\frac{4,200}{T}\right)$$

$$\text{Na}(\text{氣}) : C_2 = \frac{5}{2}R$$

$$\text{Cl}_2 : C_3 = \frac{7}{2}R + \varphi\left(\frac{830}{T}\right)$$

又解離熱 $Q_1 = 138,727 \text{ gcal/mol}$ として解離恒數

$$K_p \text{ は } K_p = \frac{(\text{Na})^2(\text{Cl}_2)}{(\text{NaCl})^2}$$

として一般の化學平衡式から

$$\begin{aligned} \log K_p = & -\frac{138,727}{4,571T} + \frac{1.5}{1,987} \log T \\ & + \frac{1}{4,571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{830}{T}\right) dT \\ & - \frac{1}{4,571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T 2\varphi\left(\frac{4,200}{T}\right) dT \\ & + 1.512 \end{aligned}$$

が得られる、但し $\varphi(\)$ は Planck-Einstein の函數である。

次に解離度を計算するために NaCl , Na , Cl_2 の分壓を夫々 P_1 , P_2 , P_3 とし全壓を P で表はし且 x を解離度とすれば

$$P_1 = \frac{1-2x}{1+x} P, P_2 = \frac{2x}{1+x} P, P_3 = \frac{x}{1+x} P$$

であるから

$$K_p = \frac{P_2^2 \times P_3}{P_1^2} = \frac{4x^3}{(1-2x)^2(1+x)} P$$

x が 1 に比し非常に小さいときは此の式は

$$x = \sqrt[3]{\frac{K_p}{4P}}$$

となる、これから解離度が百分の 1 から百萬分の 1

x	P=1 atm	P=1,000	P=2,000	P=3,000
0.01	2,950°K	4,070	4,330	4,520
0.001	2,330	2,940	3,120	3,170
0.0001	1,890	2,330	2,420	2,480
0.00001	1,600	1,900	1,980	2,020
0.000001	1,420	1,640	1,670	1,690

までの壓力、溫度を計算すると左の表の如くなる。

本表の値と前報に述べた硝安ダイナマイトの爆発生成瓦斯の壓力溫度との關係を圖示すれば、圖 3 に示す如くであつて本爆薬の爆発時に NaCl は百萬分の 1 程度は解離し得ることがわかる、尙兩曲線の傾きから見て NaCl の熱解離は爆発瓦斯の膨脹過程中よりも寧ろ爆発瞬時に起り易いと言ふ事が出来る。此の點は吾々の普通の想像と逆であつて注目し値する。

さて前節に述べたアルカリ鹽類がメタン瓦斯の酸化反應連鎖を断ち切る作用は解離せる K や Na に因るか或は分子狀の KCl や NaCl に因るか明らか

圖 2 NaCl の高温高压に於ける状態と硝ダイ爆発生成瓦斯の壓力溫度との關係

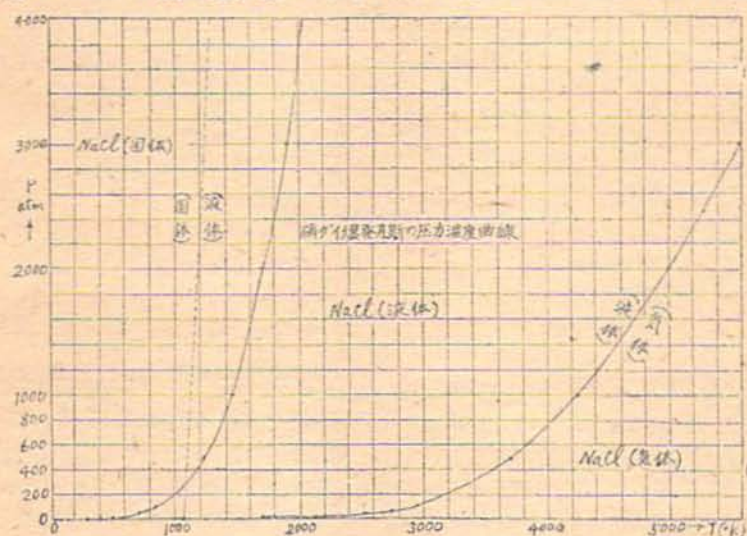
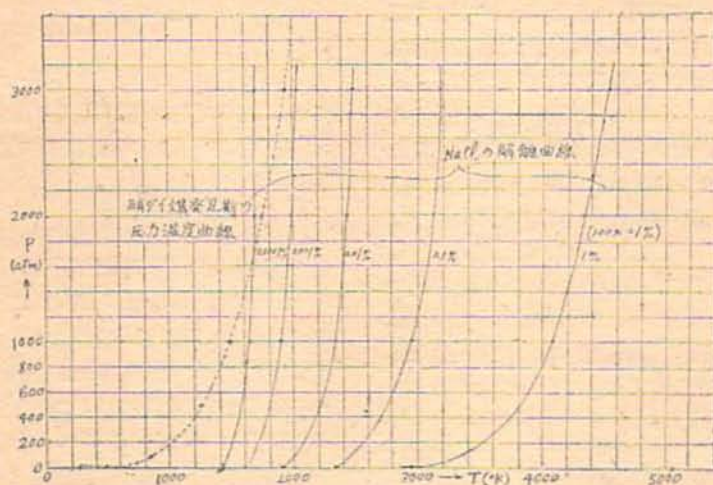


圖 3 NaCl の解離度と硝ダイ爆発瓦斯の状態との關係



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。實際に NaCl が炭酸塩類の消焰劑として有効であるとすれば、恐らく分子狀の 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

炭酸塩類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斷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、特に炭酸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草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酸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、炭酸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% H₂SO₄、100% HNO₃ 及び H₂O 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% HNO₃ 及び H₂O 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 H₂SO₄:HNO₃ のモル比を變へた場合の曲線と與へてゐる。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

H₂SO₄·zH₂O なる硫酸を稀釋した時に發生する稀釋熱を Q_S kcal/mol, HNO₃·zH₂O なる硝酸のそれを Q_N kcal/mol で表すとすれば、H₂SO₄·zH₂O と HNO₃·zH₂O 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 は次式(1)で表される。

$$Q_{MP} = Q_S^p \times Q_N^{(1-p)} \quad (1)$$

よつて

$$\log Q_{MP} = p \log Q_S + (1-p) \log Q_N \quad (2)$$

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. に出てゐる値を圖示して比較してみた所、硫酸については Brönstedt⁵⁾、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