

火薬類の熱安定性に関する研究

(昭和21年3月20日受理)

會員 正 田 強*

第二報

ニトログリセリンの熱分解に就て.

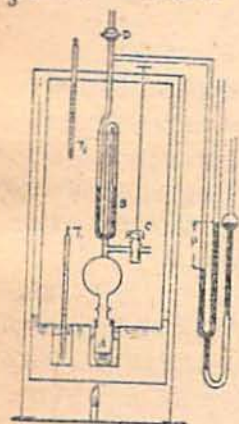
I 緒 言

著者は前報に於てニトログリセリンの熱分解に對する銅及びゴムの著しい正及負觸媒効果に就き報告した。本報に於てはニトログリセリンの熱分解に於る接觸作用の内、過酸化窒素による自働酸化よりも水素イオンによる自働加水分解の効果の方が重要である事を知り、従つて微量の水分が大なる分解促進作用を営む事を確めた結果を報告する。尙熱分解の動力學的な検討は次報に譲る。

II 實驗方法及結果

前回同様分解ガス壓力を連続的に秤量するタリア=試験器 (Fig. 1) による。試料も前報と同一物で

Fig. 1 タリア=試験器



アセトン精製を數回行つたニトログリセリン (屈折率 $n_D^{20} = 1.4750$) で特に微量水分の除去に留意し真空 P_2O_5 デシケーターにて充分乾燥した。本試験法の缺點は温度が高くなると試料が恒温となり一定蒸氣壓を示す以前に分解が始まる點であつてこの時には初期の測定が稍不正確となるので蒸氣壓による壓力補正を行ふ。又分解速度が

遅すぎても早すぎても測定が難くなる爲温度範圍が限定される。ニトログリセリンに對しては $120 \sim 130^\circ C$ が適當で概ねこの範圍に行つた。

濕氣に注意し恒温の調節が順調なれば測定値の再現性は極めて良好である。測定は非常に回数上るがこゝには代表的の値を掲げて考察を加へる。

(Fig. 2) はニトログリセリン 1g に乾燥ガラスウー

Fig. 2 ニトログリセリン (46.7%) の分解曲線

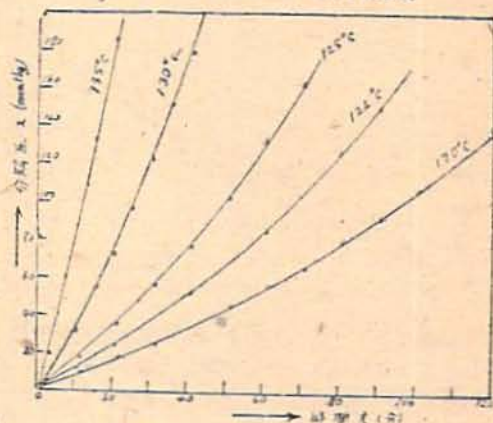
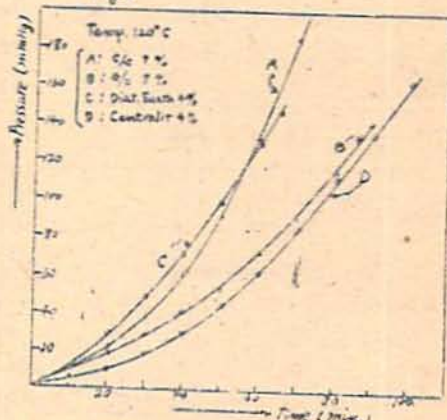


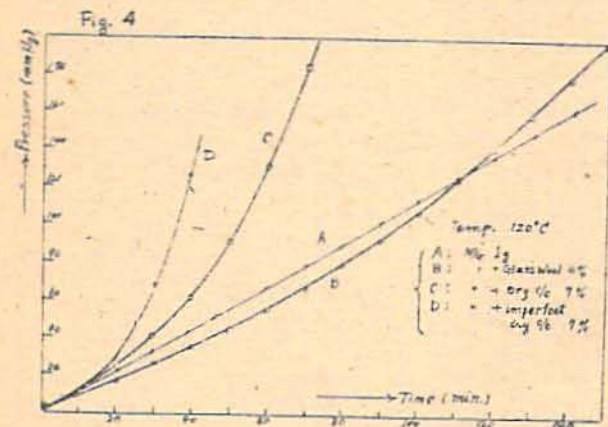
Fig. 3



ル 40mg を浸漬し $120 \sim 135^\circ C$ で實驗した時の分解曲線を示す。又ニトログリセリンのみの場合及之に弱綿藥 (窒素量 $N = 12.46\%$), 強綿藥 ($N = 13.14\%$) イタリー重珪藻土, 及セントラリットを 4~8% 混入した場合の $120^\circ C$ に於る分解曲線を (Fig. 3) に示す。之等の添加試料の取選には特に留意し充分乾燥したが弱綿藥に就ては次の如き仕上乾燥を行つた。即ち、試験前槽内の試験管に秤量した弱綿藥のみを入れコック C の先に P_2O_5 管を附し $120^\circ C$ にて約 20 分間乾燥し其後ニトログリセリンを素早

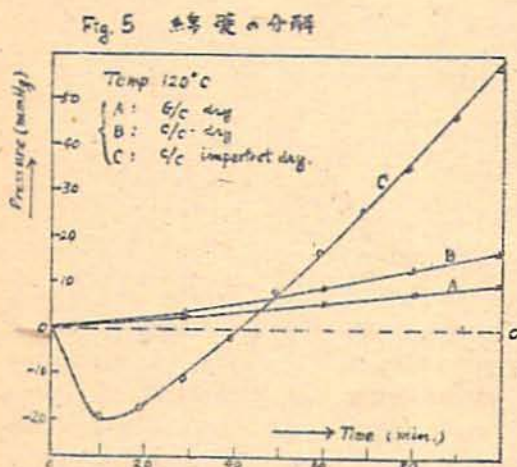
* 東京大學第一工學部火薬學教室

く注加し密閉し測定に移るのである。この仕上乾燥を行はぬと残存する微量の水分により分解が非常に促進されるのであつてその一例を (Fig. 4) に示す。



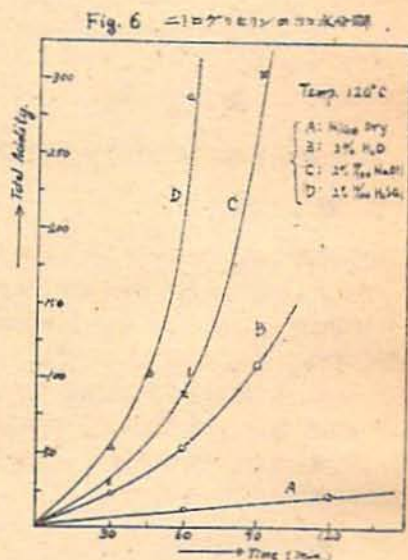
又同圖にガラスウール添加の影響を示す曲線を描いてニトログリセリンのみの時と比較した。

添加試料の内純薬はそれ自身熱分解性があるのでその状況を知る爲行つた測定結果を (Fig. 5) に示す。即ち完全に乾燥した純薬の 120°C に於る分解速度は極めて緩慢であるが吸湿してゐる場合は分解が非常に促進せられる。



尚加水分解の役割を更に確認する爲、前報に記したベルグマン・ユンク試験器により無水ニトログリセリン 0.5c.c. 及之に蒸留水、N/100 硫酸及苛性ソーダを夫々 2% (0.01c.c.) 加へた試料の 120°C に於る分解を酸分滴定法により求めた結果を (Fig. 6) に掲げた。全酸量は試料 100g の分解により生じた

酸を中和するに要する 1N, NaOH の c.c. として示す。アルカリ添加の場合が蒸留水の場合よりも自觸傾向が大なる事は注目に値する。



III 考 察

動力學的な考察は三報に述べる事とするが元來硝酸エステル類の熱分解には

a) 単分子分解

b) 接觸分解

- 1) 過酸化窒素による自動酸化
- 2) 水素イオンによる自觸加水分解

等があり、之等が同時に複合して生じてゐるものであろうが各分解は夫々多くの分解過程を持つ過起反應であるから、實際の機構は極めて複雑であつてその真相を把むは容易でない。

この内、加水分解は低温に於ても生ずる爲硝酸エステルには常に安定度が問題となる。從來加水分解の研究は多量の水中に於る分解を調べたものが多くこれは實際の場合とは甚だ違ふ且つ自動酸化と自觸分解の役割に就ては不明な點が多かつた。例へば Roginsky はニトログリセリンの分解が単分子分解速度式に従ふと述べた後で又分解生成物の一次に比例する接觸分解が加はると云ふ等曖昧な點があつたがこれは測定に際して微量水分の影響に無關心であつた爲ではないかと思はれる。

(Fig. 4) に示した如くニトログリセリンの分解は殆ど直線的であつて濃赤褐色の NO₂ ガスが 120°C

で 20cmHg の壓力下に作用していても分解には殆ど加速効果が見られぬ事は、 NO_2 による自働酸化は従来強調されて来た程重要な効果を持つものでない事が察せられる。併るにガラスウールを混ざると (Fig. 2 及 4) の如く分解曲線は自働傾向を示す。従来はガラスウールにより接觸面が増し NO_2 の酸化が良く行はれると云ふ見解がとられたが若しさうだとすれば分解は最初からニトログリセリンのみの場合より大とならねばならぬ。繰返し測定した結果は何れも (Fig. 4) の如く、同温度ではガラスウールを混ざると最初は却て少く、後漸増してニトログリセリンのみの場合より分解速度が大となる。この理由として著者はガラス表面に吸着せられた微量水分の作用を擧げる。ニトログリセリン中に溶解する NO_2 の量は兩者にて同一とすれば、湿気が存在する時は NO_2 は吸収せられ硝酸と亜硝酸を生じ之はニトログリセリン中にあつて加水分解を促進する。かくして最初は發生ガスが減少するが次第に蓄積される水素イオンの爲自働分解の傾向が次第に現はれて圖の如くなるものと考へるのである。

(Fig. 3) には珪藻土、綿薬及セントラリット混入の影響を示したが、珪藻土、及弱綿薬は吸湿性強く之等に吸着せられた水分により分解が促進されるのが第一の原因であり、第二には之等はニトログリセリンを膠化して粘潤ならしめガスの散逸を妨げ分解生成物を保持する爲の促進効果、第三には膠化によるニトログリセリン分子の結合エネルギーの減少等が擧げられる。(Fig. 5) に綿薬のみの分解曲線の一例を示したが良く乾燥したものは極めて僅かの分解を示すのみであるに反し、弱綿薬の仕上乾燥を行はなかつた場合は曲線 C の如く最初著しい減壓となり 10 分後極小點を経て急激な分解に移る。この事はガラスウールの場合に推定したと同様 NO_2 の水分への吸収によるものであり尚綿薬の場合は分解生成物に NO が多く之が O_2 を取つて NO_2 となる爲餘計減壓となるものと考へられる。極小點の僅か後にガスに着色 (NO_2) が認められるのもこの爲であろう。

かく綿薬の吸湿性がその分解に重大な影響を與へる事を知つたが、綿薬をニトログリセリンに混入したときも同様の類推が可能であり、事實測定の結果も (Fig. 4) の如く仕上乾燥を行つた弱綿薬と行はぬものではその効果も大いに異なる事を知る。強綿薬は吸湿性が少く且つニトログリセリンに不溶なる爲その効果は少である。

又セントラリット (ジフェニルジエチル尿素) は NO_2 と反應して CO_2 を放出するのでガス壓力のみで分解速度の比較は出来ぬが分解が自働的に進行してゐる事は確實であり初期の分解をも抑制する効果は少い。高温では殆ど安定化作用はなく寧ろその NO_2 に對する親和性によつて分解を促進する傾向すら認められる。

(Fig. 6) に示した加水分解効果の内、アルカリが單に水の場合より促進効果の大きいのは、通常のエステル酸化に於ると同様 H^+ の觸媒効果よりも OH^- の効果の方が遙かに大なる事を示す。Farmer 等によればニトロセルローズの加水分解に於て OH^- は H^+ の 480 倍の効果を持つと云つてゐる。併し加水分解の結果生じた酸は OH^- を中和する管であり、従て水の場合より遅れて来る管のものであるが、反應は必ずしも均一に行はれず最初の OH^- による分解が大で酸が餘つて来る爲であろうと思はれる。又中和により生じた中性鹽の觸媒効果も考へられるが尙明瞭でない。

IV 總 括

1) ニトログリセリンの熱分解に於る接觸作用の内 NO_2 による自働酸化の効果よりも、微量水分により生ずる水素イオンの加水分解効果の方が遙かに重要な役割を演ずる事を確めた。

2) 珪藻土、弱綿薬はその避け難い吸湿性の爲ニトログリセリンに混入すると高温に於る熱分解を著しく促進する。

3) 吸湿した弱綿薬と完全に乾燥した物とはその熱分解曲線が非常に異り、吸湿すると最初 NO_2 を吸収して減壓になり後著しく加速された分解に移る。

4) ニトログリセリンに水、酸及アルカリを少量添加して加水分解の効果 acidity 試験より調べた。

5) 以上微量水分の顯著な影響を述べたが之は安定度を試験する際に特に留意しなければならぬ事を示してゐる。例へば水分が残存すればアベル耐熱試験では時間が延長して来るが、タリアニ又はベルグマン試験によれば分解は却て進行してゐる事が判明する。

終始御懇篤な御指導を賜つた山本、千藤兩教授並びに實驗を援助せられた茂木氏に深謝する。

文 献

- 1) 火薬協會誌 36 (1942) 249.
- 2) 例へば Schulek: PharmzeutischeZent, 73

(1932) 673.

Farmer: J. chem. Soc. 117 (1920) 806, 553.

3) Roginsky: Phys. Z. Sowjet | (1932) 640.

4) 類似した現象の記事が Z. Schielz-u. Spreng. 26 262 に在る

5) Moissak: Chem. Zent. 107 (1936) 3620.

6) Silberad, Farmer: J. chem. Soc. (1906) 1759.

第三報

ニトログリセリンの熱分解速度式

I 緒言

Roginsky は Sapojnikov と共にニトログリセリンの熱分解をガス法により測定し分解が単分子反應 $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ 式に従ふ事を認め、 k に Arrhenius 式を適用して活性化エネルギーを求めた。之に對し Muraour は各温度で分解様式が異なるからかゝる方法を適用する事は不可なりとし又熱分解に於る連鎖反應の役割に就て論じた。又 Roginsky は爆薬分解の動力學を詳細に論究し分解生成物による自觸効果を認め熱分解速度を単分子分解と自觸分解速度の和として表はした。尙 Hinshelwood は同型の速度式を芳香族ニトロ化合物にも適用した。

著者は硝酸エステルの熱分解(發火點より可成り低い温度に於ての)に就き第二報に實驗結果を報告したがその結果水分其他混入物の影響により自觸分解をなす事を知つたので一般の場合として Roginsky 同様の式を採用し實驗結果を適用した。

II 分解速度式

熱分解は分子が熱エネルギーを受けて振動エネルギーを増し一定振動數に至れば結合が破れて分解が生じ、と多くの繰返反應を経て分解が進行してゆくものであり單分子反應の場合はその速度は

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_1 = k_1(a-x) \dots\dots\dots(1)$$

にて示される。こゝに x は t 時間後の分解量、 a は全分解量、 k_1 は速度恒數で簡單には Arrhenius 式 $k_1 = B_0 e^{-E/RT}$ $\dots\dots\dots(2)$

にて示されるが複雑な分子は

$$k_1 = B_0 e^{-E/RT} \left(\frac{E}{RT}\right)^{\left(\frac{n}{2}-1\right)} / \left(\frac{n}{2}-1\right)! \dots\dots(3)$$

を用ふべきであらう。 n は結合自由度を表はす。

次に分解生成物による接觸反應の速度は一般に

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_2 = k_2 x^m (a-x)^n \dots\dots\dots(4)$$

で示されようが簡單のため $m=n=1$ と假定すると全分解速度は

$$\begin{aligned} \left(\frac{dx}{dt}\right) &= \left(\frac{dx}{dt}\right)_1 + \left(\frac{dx}{dt}\right)_2 \\ &= k_1(a-x) + k_2 x(a-x) \dots\dots\dots(5) \end{aligned}$$

積分し $t=0$ にて $x=0$ の條件を入れて

$$\begin{aligned} \ln \left\{ \frac{k_2 a - k_1}{k_1 a} \left(x + \frac{k_1 a}{k_2 a - k_1} \right) \right\} &= t(k_2 a - k_1) \\ \therefore x &= \frac{k_1 a}{k_2 a - k_1} \{ e^{(k_2 a - k_1)t} - 1 \} \dots\dots(6) \end{aligned}$$

之は時間と分解量の關係式である、目下の考察を初期の分解反應に限るならば(5)式は

$$\frac{dx}{dt} = k_1 + k_2 x \dots\dots\dots(7)$$

と置く事が出来、之を積分すれば(6)式と同型の次式を得る。

$$x = \frac{k_1}{k_2} (e^{k_2 t} - 1) \dots\dots\dots(8)$$

(7)式の k_1, k_2 に Arrhenius 式を適用して分解の活性化エネルギーを求めらる。

III 實驗値との比較検討

前節に得た(8)式に第二報の結果を適用して見よう。

若し分解が(8)式に従ふならば $\log(x + \text{const})$ と t の曲線は直線となる筈である。この const. (1)の求め方は前報(Fig. 2)の分解曲線にて $x_1=20, x_2=150 \text{ mmHg}$ に對する時間 t_1 及 t_2 を求め t_1 と t_2 の算術平均を t_0 として t_0 に對する x_0 を求めると $(x_1 - x_2) / (2x_1 - (x_1 + x_2))$ として計算される。

前報表1に示したニトログリセリンにガラスタール4%を加へて自觸分解を生ぜしめた結果につき上の計算を行ひ測示すると(Fig. 1)の如く何れも完全な直線となる。同様前報表2の結果を計算すると(Fig. 2)となる。弱触薬とセントラリット添加の場合は略二つの直線となるが他は何れも(8)式に良く従ふ。

これらの直線の傾斜は k_2 即ち自觸分解の速度恒數を表はしてゐるがニトログリセリンは水平となつて單分子分解を行ふが他は何れも若干の自觸分解を示す、併し一般的には接觸分解の速度恒數は單分子分解の夫に比し遙かに小である。

この直線と縦軸との交點は $\left(\frac{k_1}{k_2}\right)$ を示すもので上述した恒數 C と一致すべきものである。触薬及セントラリットを添加すると C が著しく小となる

Fig. 1 ニトログリセリンの熱分解速度

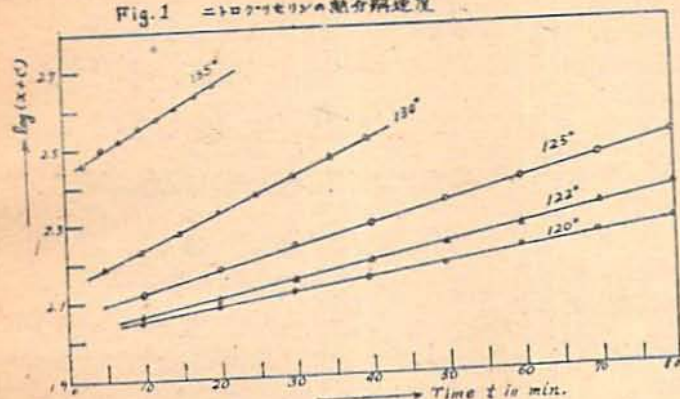


Fig. 2

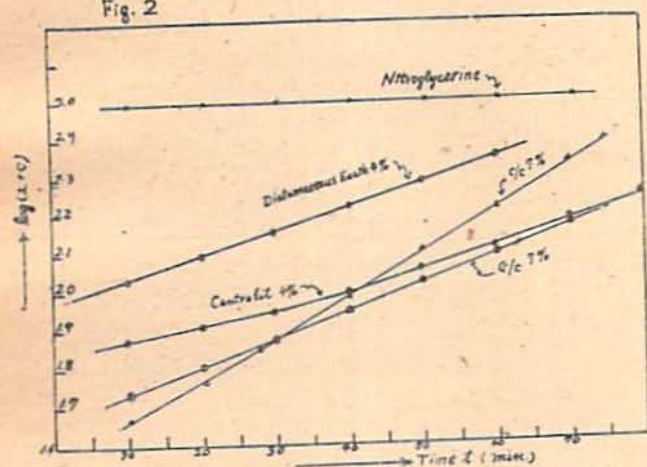
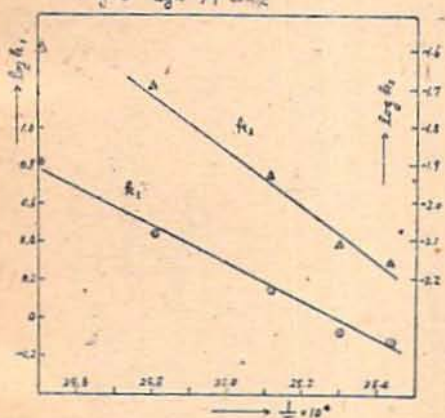


Fig. 3 $\log k_1 - 1/T$ の図



が之は k_1 の小なる爲で初期分解物が液内に留保されるによると考へられる。又之等が二つの直線となつたのは實際に自觸分解が抑制されたのではなくし

て、之等の特殊な NO_2 吸収作用に基因するものであろう。

振次にニトログリセリン+4% ガラスワールの實驗式を示せば次の如くである。

單位 x : mmHg, t : min

120°C	$x=104(e^{0.0071t}-1)$
122°	$x=107(e^{0.0071t}-1)$
125°	$x=118(e^{0.0119t}-1)$
130°	$x=133(e^{0.0201t}-1)$
135°	$x=270(e^{0.0261t}-1)$

k_1 及 k_2 に夫々 Arrhenius 式を適用して

$$k_1 = a e^{-E_1/RT} \text{ 及 } k_2 = b e^{-E_2/RT}$$

とし $\log k$ と $1/T$ の曲線を描くと Fig. 3 となり餘り良い直線とはならぬ。この原因としては

- 120~135°C の狭い温度範囲にても既に分解機式が異つて來てゐる事
- Arrhenius 式は近似であつて (3) 式を用ふべき事
- 分解速度を以て直ちに分解量と見做した事

等が擧げられよう。併し複雑な反應を理解する爲の手掛りとしては一應この程度で満足するとして k_1 及 k_2 を計算すると次式を得る。

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= 2 \cdot 10^{25} e^{-45700/RT} \\ k_2 &= 8 \cdot 10^{16} e^{-24300/RT} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots 14)$$

即 120~135°C に於るニトログリセリンの單分子分解の活性化エネルギーとして $E_1=45.7$ kcal/mol, 又自觸分解の活性化エネルギーとして $E_2=24.3$ kcal/mol を得た。

Roginsky の報告ではニトログリセリンの單分子分解に對して 150~190°C, $E_1=50$ kcal/mol, 125~150°C, $E_1=5$ 及 90~125°C にて $E_1=42.6$ kcal/mol となつており著者の得た値と一致してゐる。斯く温度上昇と共に活性化エネルギーが増加してゐるのは温度により分解式が異なる事を物語るものでニトログリセリンの如き複雑な分子ではその分解は單一のものではなく多數の連鎖反應の複合したものであり高温ではより高度の分解が生ずる爲活性化エネルギーも増大するわけである。尙同氏は自觸分解の活性化エネルギーとして $E_2=24$ kcal/mol を與へ

てゐる。

併し上記の E_1 又は E_2 が如何なる意義を持つかは反應が複合繼起反應であるから明瞭な分解機構式を樹立した後でなければ不明であつて、上に云ふ活性化エネルギーも従つて極めて概略の総合的な一つの觀念にすぎぬ事を注意すべきである。

IV 總 括

1) 硝酸エステルの熱分解速度は単分子分解と自觸分解の和として表はされるが、初期の分解速度は

$$\frac{dx}{dt} = k_1 + k_2 x \quad \text{又は} \quad x = \frac{k_1}{k_2} (e^{k_2 t} - 1)$$

にて良く表はし得る事を述べた。

2) ニトログリセリンのみの場合は殆ど単分子分解をなし、微量水分が存在すると自觸分解が目立つて来るがその速度恒数は単分子分解の夫に比し著しく小で主反應は単分子分解であることを確めた。

3) 速度恒数に Arrhenius 式を適用して $120^\circ \sim 135^\circ \text{C}$ に於るニトログリセリン単分子分解の活性化エネルギーとして 45.7 kcal/mol 自觸分解の夫は 34.3 kcal/mol を得た。

終始御指導を賜つた山本教授に深謝する。

文 獻

- 1) Roginsky, Sapojnikov: J. of phys. Chem. 2 (1931) 80.
- 2) H. Muraour: Chimie et Industrie 29 (1933)

507.

- 3) Roginsky: Phys. Zeit. Sowjet. 1 (1932) 640.
- 4) Hinshelwood: J. Chem. Soc. (1921) 721.

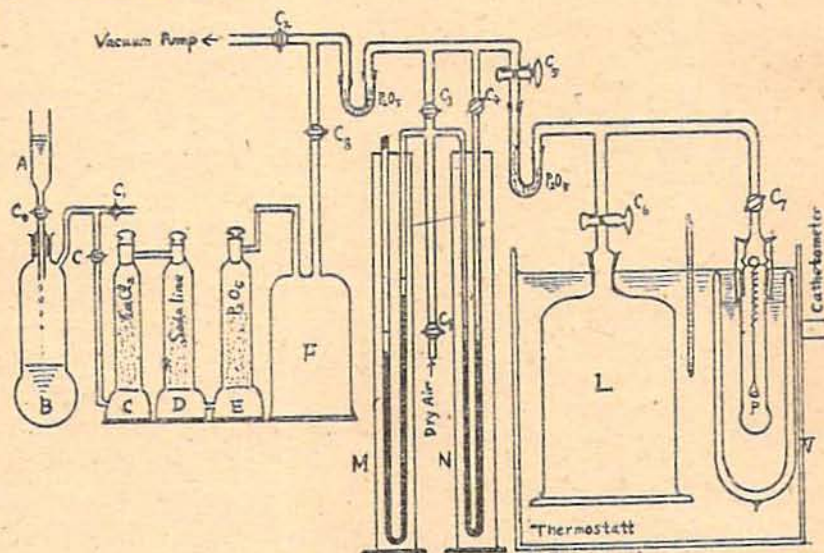
第 四 報

綿薬の過酸化窒素ガス吸着に就て

I 緒 言

綿薬が過酸化窒素ガス (NO_2 又は N_2O_4) を良く吸着する事は古くより知られ、Brunswig の著書にも定性的な記事が見えるが、それによると NO_2 は相當に吸着されると同時に自働酸化的にも作用して綿薬分子を根本的に崩壊せしめると云ふ。著者は第二報にてニトログリセリンの高熱分解に於ては NO_2 の自働酸化よりも自觸加水分解の効果が大きな事を述べたが、綿薬に於ても恐らく事情は同一であろうと考へられるから若し綿薬が吸着しておれば NO_2 を吸着して亜硝酸及硝酸となり反應は非常に進むが乾燥状態では左程著しい作用を呈しないのではないかと推定した。この推定の正否を確める爲と今一つは定量的な吸着のデータを求めて安定度問題を論ずる場合の資料にする爲本實驗を行つたものであり、三種の綿薬の各壓力下に於る平衡吸着量、吸着速度、温度による吸着量の變化及吸着による酸化崩壊の程度等を検討した。

Fig.1 N_2O_4 の NO_2 吸着測定装置



II 測定装置及方法

吸着量測定装置の概要を Fig. 1 に示す。

実験方法：Fig. 1 にて先づ S なる石英スプリングに白金皿 P を吊し綿薬約 200mg (或ひはタブレットとして 1g) を入れ P_2O_5 にて真空下に乾燥し C_6, C_7 以外のコックを全部開いて 0.1mmHg 以下の真空とし次で C_6, C_7, C_8 を閉ぢる、B に (純 $KNO_3 85g + KI 38g + H_2O 22g$) を入れ、A より 50% H_2SO_4 を滴下し NO ガスを発生せしめる。 NO ガスを $C(CaCl_2)$ にて乾燥し、D (ソーダ石灰) にて NO_2 をとり、E (P_2O_5) にて完全乾燥し、 C_8 を調節してガスをタンク L に導き所要の壓力とする。之を壓力計 N (水銀柱の上部にバフインを置き酸化を防ぐ) にて測る。次に C_8 を閉ぢ C_6 を開き乾燥空気を導入し NO を酸化して $NO_2(N_2O_4)$ とす次にコック C_7 を徐々に開き吸着を行はしめ、この時の壓力を壓力計 M にて讀む。吸着器は恒温槽に浸して恒温とし、吸着量はスプリングの伸びをカセットメーターにて讀みそれより換算する。

吸着平衡には 1~2 日を要するが 1 日にて殆ど完了するので時間は 24 時間として平衡吸着量を測定した。

次に平衡量の算出方法は、 NO のみの時の壓力を p_1 空気を入れて ($NO_2 + N_2O_4 + air$) とした後の壓力を p_2 とする、平衡量として NO_2 及 N_2O_4 兩ガスの分壓の和をとる事とすれば $2NO_2$ 及 N_2O_4 の解離平衡を求めらるる必要がある。今解離度を α とすれば平衡恒数は

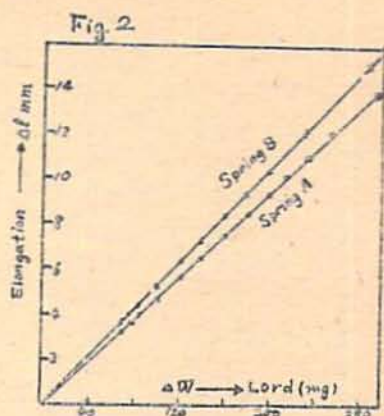
$$K_p = p^{N_2O_4} / p^{2NO_2} = \frac{1-\alpha^2}{4\alpha^2} \cdot \frac{1}{p_2}$$

K_p として Lewis, Randall "Thermodynamics" p. 561 の數値を用ひ任意の壓力及温度に對する α を計算して圖表とし、 p_2 の値に對する或る温度での α を求めれば平衡量は

$$p = \frac{p_1}{2} \cdot \frac{100-\alpha}{100} + p_1 \frac{\alpha}{100} = \frac{p_1}{2} \left(1 + \frac{\alpha}{100} \right)$$

となる、尙これより吸着された量を差引かねばならぬが通常は大なる空容積に比し吸着量は小であるから無視して良い。

次にスプリングの伸び荷重曲線は Fig. 2 の如く完全に直線形となりその感度は 0.2mg である。吸着量が少であると誤差が多くなるので低壓部は餘り正確でない。



試料は充分精製した糸骨を常法にて硝化し精製した後細断し再び精洗して安定化したものを、煮沸し乍ら五時間 CO_2 を通じて灰分を可及的に除去した純白の綿薬であつて、その窒素量は I 號強酸綿 13.14%、II 號弱酸綿 12.47% 及 III 號弱酸綿 10.93% である。

III 實驗結果

A) 平衡吸着量の測定

$25^\circ C$ に於る平衡吸着量を測定した結果を表 1 に一括して示し又 Fig. 3 にその曲線を描いた。低壓

Fig. 3 各種の吸着平衡曲線 (25°C)

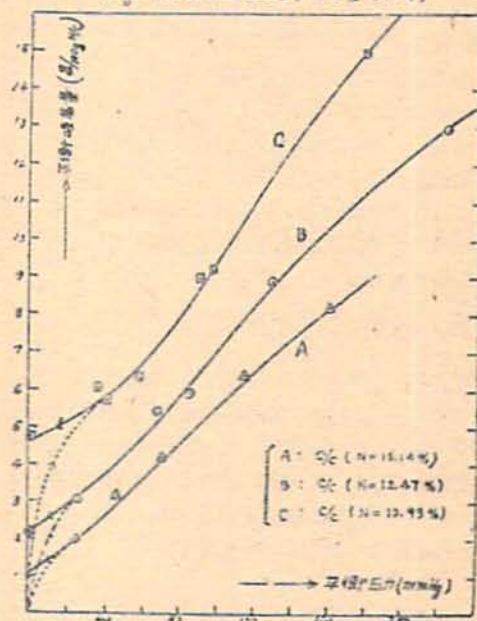


表1. 25°C に於る平衡吸着量

No.	試料	重量 mg	金剛力 mmHg	NO ₂ 平衡壓	吸着量 mg	試料 100g 當 り吸着量 g	註
1	I 號	186.5	450	160	15.1	8.10	スプリング A, 粉末 N/C
2	I	206.3	630	115	13.0	6.31	吸着時間 24hrs.
3	I	191.2	660	72	7.7	4.02	"
4	I	186.8	425	46	5.7	3.06	"
5	II	183.0	650	225	23.6	12.90	"
6	II	196.1	380	130	17.2	8.75	"
7	II	201.8	500	87	11.6	5.77	以下スプリング B
8	II	210.0	485	68	11.2	5.33	"
9	III	187.0	520	180	27.9	14.90	"
10	III	153.7	340	98	14.0	9.10	"
11	III	172.8	528	91	15.4	8.92	"
12	III	200.0	590	65	12.5	6.25	"
13	III	176.8	345	38	10.6	6.00	"
14	I	1003.0	560	26.7	19.6	1.96	以下タブレット型 N/C
15	II	945.0	700	28	27.0	2.86	吸着時間 80hrs
16	II	945.0	0	0	19.5	2.06	同上真空吸着
17	III	772.0	700	43.4	43.4	5.62	"
18	III	772.0	0	0	36.6	4.72	同上真空吸着

部では測定が不正確になるのでタブレット型に
壓搾し白金線にて吊したがすると吸着平衡に達
するに時間を要し 80~100hrs もかゝるので多
くの測定を爲し得なかつた。表 1 (16) 及 (18)
は 25°C にて真空吸着を行つた後の残存吸着量
であり却々に脱着しがたく、相當なヒステレシ
ス現象を示すものと思はれるので Fig. 3 には
點線で低壓部の假想吸着曲線を描いた。

本実験により硝化度の低い綿薬程多量の NO₂
を吸着し、その恒温吸着曲線は S 型に近く、
毛管凝縮に依るものと推定されるが、脱着が完
全には行はれ難い事、窒素量に比例してゐる事
より考へて一部は相當強固に吸着されてゐる事
が想像される。

B) 吸着速度

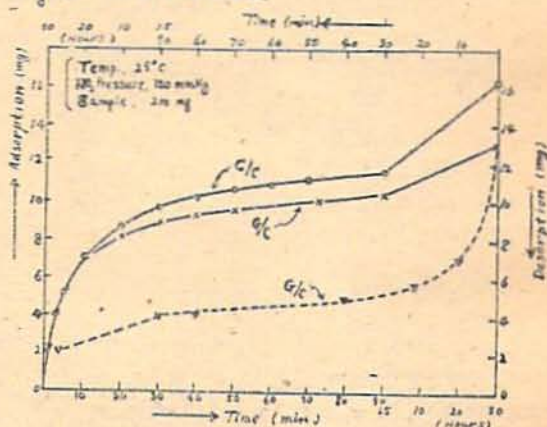
粉末 I 號強綿薬 (N=13.14%) 及 II 號弱綿薬 (N=
12.47%) 各 200mg に分壓 120mmHg の NO₂ (全
壓 760mmHg) を 25°C にて吸着せしめた時の吸
着速度を Fig. 4 に示す、點線は I 號試料に就き真
空吸着を行つた時の脱着速度である。

この結果は Banghan の吸着速度式

$$x = k_1 t^2$$

に略々従ふが後期の吸着は緩慢であつてこの式には

Fig. 4 硝化度の異なる硝化

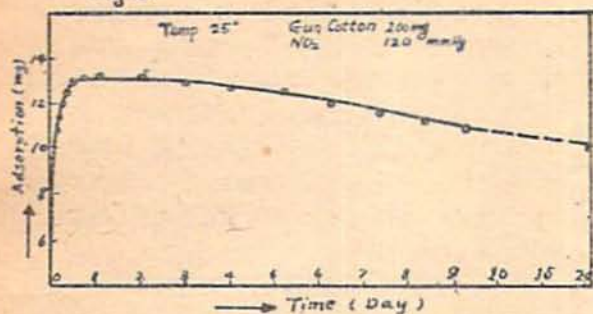


従はぬ。吸着は 24hrs で略完了するが尙暫くは若干
増加の傾向がある。長期間に亘る吸着量の變化を示
す一例を Fig. 5 に掲げたが数日後に吸着量は減少
を始め 25 日後には 4mg 減少する。之は NO₂ に
より綿薬が酸化を受ける爲であらうが吸着量の變化
のみでは酸化の程度は不明で之に就ては後に別の實
験 D により検討する。

C) 温度による吸着量の變化

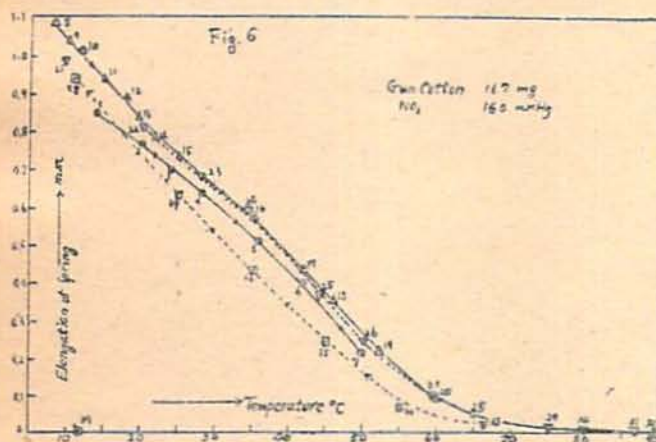
吸着量の温度變化を見る事は吸着機構の上からも

Fig. 5



又安定度の見地からも重要であるが平衡に達するのに長時間を要し実験が困難である爲こゝでは低温で吸着平衡に達せしめた試料に就き Fig. 1 の装置の内スプリングの入つた管を断熱瓶に入れ、この瓶内に一定温度の湯を入れて恒温とし一時間後の吸着量を以て、その温度に於る平衡吸着量と見做した（更に一時間放置しても全く変化がなかつた故である）Fig. 6 には、1 號強綿薬 167mg に分壓 160mmHg の NO_2 を 14°C にて 2 hrs 吸着せしめた試料を漸次温度を上昇せしめ夫々一時間宛恒温に保つた時の吸着量（スプリングの伸びにより示す）を表はし各測定點に付した番號はその実験順序を示してゐる。

本圖は四日間に亘る繰返し測定の結果であ



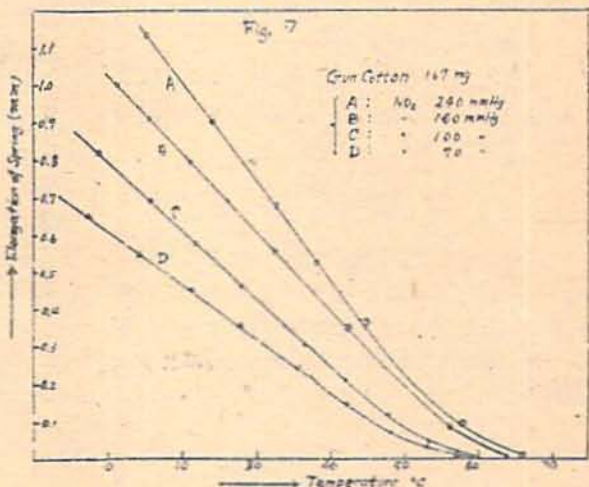
るが測定値は概ね良く一致し吸着量は温度上昇と共に略直線的に減少して行き 70°C 近傍で殆ど吸着しなくなる。測定點(39)は(38)の試料を加熱 (100°C) して真空脱着を行つたものであり、正確に最初の重量に戻つた。即ち四日間多量の NO_2 が時には屢々

高温度で接觸してゐるに拘らず綿薬が殆ど分解を示さなかつたのは NO_2 に対する抵抗力が相當に強い事を示すものである。

又 NO_2 の分壓を變化せしめた場合の曲線を Fig. 7 に示す。 NO_2 の分壓が低下するにつれて各温度共比例的に吸着量が減じ、吸着の生ずる限界温度も次第に低温部に移動する。

D) NO_2 吸着による綿薬の分解

上記の実験で綿薬は NO_2 に對し相當に



抵抗力がある事を知つたので之を確認する爲次の実験を行つた。

底に P_2O_5 を入れた 3l 真空デシケーターに綿薬を秤量瓶に精秤して 12 日間真空乾燥を行ひ、後再び精秤し、真空とした後 1l の NO_2 ガスと他は 1 氣壓になる迄 O_2 を入れて 25 日間室温 ($15\sim 23^\circ\text{C}$) に放置したる後、真空に引いて脱着し、秤量瓶を取出し更に加熱脱着して NO_2 を除き秤量し酸化減量を求める。又ルンゲナイトロメーターにより窒素量變化を測定した。表 2 はその結果である。

表 2 より見れば窒素量の異なる綿薬の酸化減量が多くなつてゐるが窒素量は何れも大して變化なく、總體的に見て乾燥綿薬は NO_2 により左程著しい酸化を蒙るものではない事が結論される。

尙 1 號試料を 1.97% アセトン溶液とし粘度の差を調べたが

表 2

試料	原重量 g	25日後 減量 g	同 %	原窒素量 %	處理後 N%
I 號	0.5668	0.0186	3.23	13.15	13.00
	0.6001	0.089	3.15	13.14	13.04
	0.5727	0.0175	3.06	13.12	13.00
II 號	0.5890	0.0153	2.60	12.45	12.41
	0.5749	0.0156	2.71	12.39	12.50
	0.5791	0.0150	2.21	12.46	12.33
III 號	0.6442	0.0138	2.14	10.89	10.92
	0.6438	0.0124	1.92	10.92	10.80
	0.6726	0.0120	1.78	10.94	10.75

未處理 1/55% (25.2°C)

處理後 1/57% (25.2°C)

で殆ど變化ないが、只處理試料は溶解に際して白濁し溶解に長時間を要した點が異なる。

IV 總 括

1) 三種の綿薬につき種々の壓力下に於る NO_2 又は N_2O_4 の平衡吸着量を測定し略 S 型に近い曲線を得た。大部分の NO_2 は真空脱着により除き得るが一部は強固に吸着されて加熱處理を行はなければ取れぬ。

2) 平衡吸着量は窒素量の大小なる程大きく、又窒素量の小なる程脱着も行はれ難い。之は綿薬分子中極性基たる OH 基と NO_2 の親和性を示すものと考へられるが水蒸気も又同様の傾向があるので吸着してゐると毛管内に酸を生じ加水分解の因となる。

3) 吸着速度は $x = kt^{1/2}$ 型の式に従ふが後期には更に緩慢となり數日後に平衡に達しその後再び減少し始める。即ち緩慢に NO_2 による酸化が進行してゐるものであろう。

4) 吸着量は温度上昇と共に略直線的に減少し、弱綿薬で NO_2 160mmHg では約 70°C で吸着量は零となるが NO_2 の壓力が下れば吸着する限界温度は更に低下する。

5) NO_2 吸着による綿薬の酸化崩壊を調べた處 15~25°C で 25 日後に 2~3% の減量、0.1% の窒素量の減少を示した。豫想外に分解は少く、乾燥綿薬は NO_2 に對し相當に大きい抵抗性を持つ事が判明した。

終りに終始御懇篤な御指導を賜つた山本祐徳教授並びに齋藤隆二教授に對し深甚の謝意を表す。

文 獻

- 1) Brunsw'g: Das Rauchlose Pulver (1926) S. 334.