

硝酸及混酸の成分と比重計算式

(昭和26年4月20日受理)

吉田 銀次郎

(九州工業大学)

結 言

混酸成分による比重の計算式を検討して、硝酸の比重が主要素となることを知り、硝酸の成分による比重変化の式を求めて、之を混酸の成分と比重関係に適用した。しかし混酸成分による比重測定の実験的正確値が得られて居らぬ為、数値的には尙考慮すべきものが、あるが、工業的には利用出来ると思われる。

混酸の比重測定値

Marshall¹⁾ は D_{15}^{25} の値に就て、混酸 ($H_2SO_4=88.45$, $HNO_3=7.23$, $H_2O=4.32$) で最高比重 ($D=1.8620$)

となり ($HNO_3=94.0$, $H_2O=6.0\%$) の点 ($D=1.5009$) までわずかな凸形をなす曲線を示す結果を得ておる。

Pascal²⁾ は相当成分広範囲に就ての実測を行い、 D_{15}^{25} の比重及温度係数を示している。Pascal の結果中 $HNO_3\%$ 同一のものを $HNO_3\ 30\%$ まで採り、次で $HNO_3\ 50\%$ までを他の結果から図表推定に依てとると表 I 及図 I の如き結果となる。

図 I に依て、同一の $HNO_3\%$ を含有する混酸の比重は H_2SO_4 増加に従て、略直線的関係を示すことが推定される。従て $H_2SO_4\%$ に依て混酸比重が直線的に増加するが、 $H_2SO_4=0\%$ に於ける恒数即ち $HNO_3\%$ が相当大きな影響を与えて居ることも明かである。

表 I 混酸成分と比重

(I) 混酸成分		(II) 比重	(III) 計算式	(IV) (III) 式による比重		(V) $D=0.009S$	
$HNO_3\%$	$H_2SO_4\%$	D_{15}^{25}	$D=bS+a$	D_{15}^{25}	(IV)-(III)	D_{15}^{25}	(V)-(III)
5.0	95.0	1.8500		1.8423	-0.0077	1.8816	+0.0316
	85.0	1.7490*		1.7665	+0.0175	1.7916	+0.0426
	70.0	1.6520	$D=0.008587S$	1.6277	-0.0243	1.6566	+0.0046
	46.0	1.4020	+1.0266	1.4216	+0.0196	1.4406	+0.0386
	35.0	1.3010*		1.3271	+0.0261	1.3416	+0.0406
	0.0	1.0266		1.0266	0.0	1.0266	0.0
10.0	90.0	1.8620	$D=0.008791S$	1.8467	-0.0247	1.8650	+0.0030
	47.5	1.4650	+1.0555	1.4707	+0.0057	1.4830	+0.0180
	0.0	1.0555		1.0555	0.0	1.0555	0.0
15.0	85.0	1.8700		1.8689	-0.0011	1.8522	-0.0178
	70.0	1.7000		1.7062	+0.0062	1.7172	+0.0172
	59.0	1.6300	$D=0.008844S$	1.6090	-0.0210	1.6182	-0.0162
	57.0	1.6010	+1.0872	1.5913	-0.0097	1.6020	+0.0010
	40.0	1.4420		1.4409	-0.0091	1.4472	+0.0052
	0.0	1.0872		1.0872	0.0	1.0872	0.0
20.0	70.0	1.7500		1.7457	-0.0043	1.7486	-0.0014
	64.0	1.6900		1.6919	+0.0019	1.6946	+0.0046
	60.0	1.6520		1.6561	+0.0041	1.6586	+0.0066
	63.0	1.6050	$D=0.008959S$	1.5934	-0.0016	1.5956	-0.0094
	44.0	1.5090	+1.1186	1.5127	+0.0038	1.5146	+0.0066
	40.0	1.4800		1.4770	-0.0030	1.4786	-0.0014
	32.0	1.4000		1.4053	+0.0053	1.4066	+0.0066
	0.0	1.1186		1.1186	0.0	1.1186	0.0

30.0	65.0	1.7910		1.7692	-0.0218	1.7694	-0.0284
	60.0	1.7150		1.7242	+0.0092	1.7244	+0.0094
	53.0	1.6550	$D=0.008997 S$	1.6612	+0.0062	1.6614	+0.0064
	30.0	1.4500	+1.1844	1.4543	+0.0043	1.4544	+0.0044
	10.0	1.3000*		1.2744	-0.0256	1.2744	-0.0256
	0.0	1.1844		1.1844	0.0	1.1844	0.0
40.0	60.0	1.8000		1.7716	-0.0284	1.7934	-0.006
	50.0	1.6900		1.6852	-0.0048	1.7034	+0.0134
	40.0	1.5950*	$D=0.008636 S$	1.5988	+0.0038	1.6134	+0.0184
	30.0	1.5000	+1.2534	1.5125	+0.0125	1.5234	+0.0234
	20.0	1.4250		1.4261	+0.0011	1.4334	+0.0109
	10.0	1.3500*		1.3397	-0.0103	1.3434	-0.0066
50.0	0.0	1.2534		1.2534	0.0	1.2534	0.0
	50.0	1.7750		1.7582	-0.0168	1.7648	-0.0108
	40.0	1.6700		1.6695	-0.0005	1.6748	+0.0048
	30.0	1.5700*	$D=0.008868 S$	1.5808	+0.0108	1.5848	+0.0148
	20.0	1.4800*	+1.3148	1.4921	+0.0121	1.4938	+0.0058
	10.0	1.4000		1.4035	+0.0035	1.4048	+0.0048
	0.0	1.3148		1.3148	0.0	1.3148	0.0

註 * 印比重は計算上除外したものを示す。

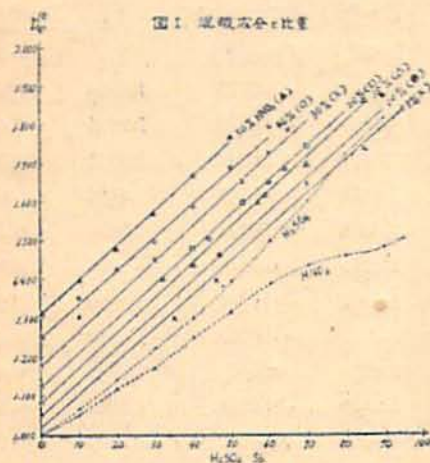


図1 硝酸濃度と比重

硝酸の比重計算式

そこで硝酸の成分と比重関係を Lunge 及 Rey の値で検討する。表Ⅱ及図Ⅱはその D と $HNO_3\%$ の関係及 $D=0.01$ の差に対する $HNO_3\%$ 差 ($\Delta P\%$) の関係を示したもので、 $D \cdot P\%$ 曲線は、 $D=1.200$ 、 1.460 附近で彎曲を示し、且 $\Delta P \cdot D$ 曲線は $D=1.200$ 附近で最小値を得る。

依て之等の曲線を吟味して平均法に依て表Ⅱに示す4つの式を求めた。表中Ⅳ、Ⅴ項に Lunge 値と求めた値との比較値を示したが、Lunge 値の信用度が確められていないので誤差の正確度は論じ得ない。特に $D=1.470$ 以上の曲線は高次方程式の性質を帯びているが、此処では簡単な式で求めて見た。 $D=1.52$ 以上及 $D=1.04$ 以下は特異性を示しているので論じ得ない。

混酸の比重計算式

Lunge の $D \cdot P$ も等差の又は等比的に均一性を帯びて居らないので、硝酸の $D \cdot P$ 関係を計算値に依る

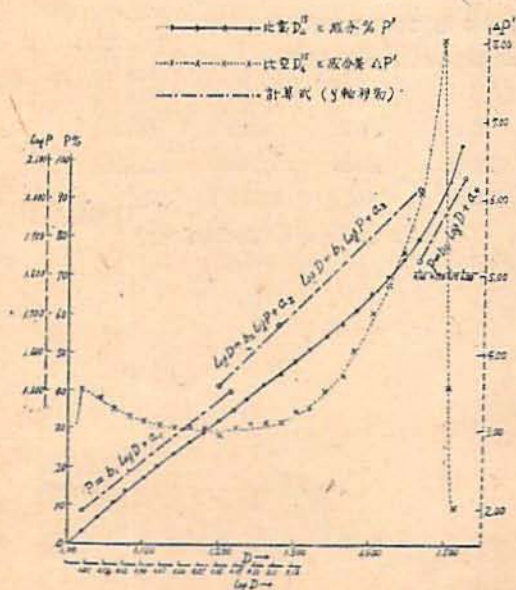
こととして前述の Pascal の実験値を硝酸と同様の方法で方程式化して見ると表Ⅱの値を得る。表中Ⅳ項の実験値と数式値の差異に就ても硝酸の場合と同様に正否を論じ得ない。何れの方程式に於ても近似的計算に

表Ⅱ 硝酸比重と成分

(I) 比重 D_{16}^4	(II) 成分 P' $HNO_3\%$	(III) 成分公差 $\Delta P'$	(IV) 計算成分 $P\%$	(V) 計算差 $(P-P')\%$	(VI) 計算式
1.000	0.10	0.36	0.30	+0.20	
1.020	3.70	3.56	3.77	+0.70	
1.040	7.26	3.41	7.15	-0.11	

1.060	10.67	3.27	10.54	-0.13	$P = 404.5 \log D + 0.306$ $D = \exp (0.00569 P - 0.001741)$
1.080	13.94	3.24	13.82	-0.12	
1.100	17.10	3.10	17.05	-0.05	
1.120	20.22	3.12	20.41	+0.19	
1.140	23.30	3.05	23.62	+0.32	
1.160	26.35	2.98	26.38	+0.03	
1.180	28.37	2.97	29.09	-0.38	
1.200	32.34	2.92	32.33	-0.01	$\log P = 1.655 D - 0.4723$ $P = \exp (3.8107 D - 1.0897)$
-	-	-	32.58	-0.04	
1.220	35.26	3.01	35.22	-0.04	
1.240	38.27	3.05	38.01	-0.26	
1.260	41.32	3.07	41.02	-0.30	
1.280	44.39	3.09	44.27	-0.12	
-	-	-	47.66	+0.19	
1.300	47.47	3.22	47.47	0.00	$\log P = 1.39305 D - 0.13454$ $P = \exp (3.2147 D - 0.30979)$
1.320	50.69	3.25	50.61	-0.08	
1.340	54.04	3.50	53.86	-0.18	
1.360	57.54	3.70	57.43	-0.11	
1.380	61.24	4.03	61.23	-0.01	
1.400	65.27	4.50	65.29	+0.02	
1.420	69.77	4.87	69.75	-0.02	
1.440	74.64	5.30	74.91	+0.27	$P = 1357.7 \log D - 145.058$ $D = \exp (0.01695 P - 0.024587)$
1.460	79.94	6.07	79.31	-0.63	
-	-	-	78.08	-1.86	
1.470	82.86	-	82.09	-0.77	
1.480	86.01	8.03	86.11	+0.11	
1.490	89.56	-	90.09	+0.53	
1.500	94.04	5.58	94.04	0.00	
1.510	98.05	-	97.98	-0.07	$D = \exp (0.01695 P - 0.024587)$
1.520	99.62	-	101.74	+1.12	

図 2. 硝酸成分と比重 (Lunge & Ray)



は採用し得るものと思う。

尚表中 S の係数は 0.009 に近似して居るのでこの係数をとつて一律に計算した P の値を表中 V に示した。

この係数でも実用上は大誤ないものと思われる。

結 論

硝酸純度とその比重関係式に於て

D = 硝酸比重 D_{15}^{15} ; P = 硝酸中の $\text{HNO}_3\%$
とすれば

$D = 1.000 \sim 1.200$ の間では

$$P = 404.5 \log D + 0.306$$

$$D = \exp (0.00569 P - 0.001741)$$

$D = 1.200 \sim 1.2800$ の間では

$$\log P = 1.655 D - 0.4723$$

$$P = \exp (3.8107 D - 1.0897)$$

$D = 1.300 \sim 1.4600$ の間では

$$\log P = 1.39305 D - 0.13454$$

$$P = \exp(3.2147 D - 0.30979)$$

$D = 1.470 \sim 1.510$ の間では

$$P = 1357.7 \log D - 145.058$$

$$D = \exp(0.01695 P - 0.24587)$$

で示し得る。

混酸の比重とその成分の関係式に於て

HNO ₃ %	5	10	15	20	30	40	50
a	1.022	1.0555	1.0872	1.1186	1.1844	1.2534	1.3148
b	0.008587	0.008791	0.008844	0.008959	0.008997	0.008636	0.008868

近似値として $b = 0.009$ も採り得る。

以上の條件で求めた数値は工業的取扱に於て採用し得る正確度を持つている。

文 献

- 1) Pascal: Mem. Poudres 1923, 20, 17.

D = 混酸比重 D_{15}^{15} ; S = 成分中の H₂SO₄%; a, b = 常数とすれば

$$D = bS + a$$

で示され、 a は成分中の HNO₃% に対する硝酸のみの際の比重 D_{15}^{15} であつて a 及 b は混酸中の HNO₃% に従つて次の値を採る。

- 2) Marshall: "Explosives" Vo.1 1917, p. 121.
 3) 海軍火薬廠研究部 "混酸の理化学的性質に就て" 火研報乙 No. 41, 1926.
 4) Lunge & Rey: Ullmann "Enzyklopadie der technischen Chemie", 1932, Bd 9, 2.

Formula for the relation between the density and the concentration of nitric acid and mixed acid

By Ginjiro Yoshida

The relation between the density and the concentration of nitric acid will be represented by the equations,

$$P = 404.5 \log D + 0.306$$

between $D = 1.000 \sim 1.200$

$$\log P = 1.655 D - 0.4723$$

between $D = 1.200 \sim 1.300$

$$\log P = 1.39305 D - 0.13454$$

between $D = 1.300 \sim 1.4700$

$$P = 1357.7 \log D - 145.058$$

between $D = 1.4700 \sim 1.5100$

where D = the density D_{15}^{15} of the nitric acid

P = the percentage of HNO₃ in the nitric acid

Similar relation for mixed acid will be expressed by the equation,

$$D = bS + a, \text{ where } S \text{ represents the percentage of H}_2\text{SO}_4 \text{ and}$$

a and b are constants as listed below

% of HNO ₃	5.0	10.0	15.0	20.0	30.0	40.0	50.0
a	1.0266	1.0555	1.0872	1.1186	1.1844	1.2534	1.3148
$b \times 10^3$	8.587	8.791	8.844	8.959	8.997	8.636	8.868

(Kyushu College of Technology)