

硝化反應に於ける混酸組成の變化を  
見出すための計算圖表

(昭和 21 年 11 月 25 日受理)

會 員 難 波 桂 芳

硫硝混酸による硝化反應を研究する場合、屢々混酸組成から廢酸組成を計算する必要の起ることがある。この場合の計算圖表を試作したので報告する。

こゝでは理想的に硝化反應 (=トキ置換及び硝酸エステル化反應を總稱す)のみが起る場合を考へ、酸化その他の副反應については考へない。又混酸は硝酸硫酸及び水の三者のみより成るものと考へ、亞硝酸の含量は考慮しないこととする。

1. 混酸の重量百分率組成とモル百分率組成との關係

混酸及び廢酸の組成を次の如く表はす。

	混 酸			廢 酸		
	硝酸	硫酸	水	硝酸	硫酸	水
重量百分率	$n$	$s$	$w$	$n_1$	$s_1$	$w_1$
モル百分率	$N$	$S$	$W$	$N_1$	$S_1$	$W_1$
	$n+s+w=100$ ..... (1-1)					
	$n_1+s_1+w_1=100$ ..... (1-2)					
	$N+S+W=100$ ..... (1-3)					
	$N_1+S_1+W_1=100$ ..... (1-4)					

重量百分率組成とモル百分率組成との間には次の關係がある。

$$N = \frac{\frac{n}{63}}{\frac{n}{63} + \frac{s}{98} + \frac{w}{18}} \times 100$$

$$= \frac{14n}{14n + 9s + 49w} \times 100 \dots\dots(2-1)$$

$$S = \frac{\frac{s}{98}}{\frac{n}{63} + \frac{s}{98} + \frac{w}{18}} \times 100$$

$$= \frac{9s}{14n + 9s + 49w} \times 100 \dots\dots(2-2)$$

$$W = \frac{\frac{w}{18}}{\frac{n}{63} + \frac{s}{98} + \frac{w}{18}} \times 100$$

$$= \frac{49w}{14n + 9s + 49w} \times 100 \dots\dots(2-3)$$

(尙廢酸の場合も同様である。)

2. 硝化線

硫酸硝酸及び水の重量百分率を三成分とする三角座標圖 (圖 1) に於て、混酸の位置を  $A(n, s, w)$ 、廢酸の位置を  $B(n_1, s_1, w_1)$  とする。A と B とを結ぶ直線が  $H_2O-HNO_3$  軸と交る點を C とする。直線 AB は硝化反應が理想的に行はれた場合の混酸組成の變化を表はす直線であつて硝化線と稱せられるものである。尙これは硫酸のモル百分率が一定なる場合の線である。

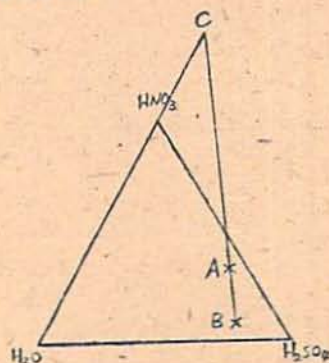


圖 1

(2-2) より

$$S = \frac{9s}{14n + 9s + 49w} \times 100 = \text{一定} (=k) \dots\dots(3)$$







硝酸

$$n_1 = \frac{an \times 100}{100(1+a) - \frac{45}{63}n} \% \dots\dots (12-2)$$

硫酸

$$n_2 = \frac{(1+a) \times 100}{100(1+a) - \frac{45}{63}n} \% \dots\dots (12-2)$$

水

$$w_1 = \frac{w(1+a) + \frac{18}{63}n}{100(1+a) - \frac{45}{63}n} \times 100\% \dots\dots (12-3)$$

この式は分子量 M には無關係であつて、硝酸の使用量を硝酸倍量 (1+a) にて表せば硝化すべき化合物の分子量には關係なく酸組成が一定なることを示してゐる。

(b) 混酸倍量を b 倍とした場合。

硝酸倍量の代りに混酸倍量 (原料に對する混酸使用量の倍數) で表すことも要々ある。混酸倍量を b とすれば、原料の量は  $\frac{A}{b}$  g. 硝化反應に際し原料 1g につき硝酸は  $\frac{63x}{M}$  g を消費し、水は  $\frac{18x}{M}$  g 生成する故、酸液中に存在する各成分の量は次の如くなる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{硝酸} \quad \frac{An}{100} - \frac{63x}{M} \times \frac{A}{b} \quad (\text{g}) \\ \text{硫酸} \quad \frac{A_s}{100} \quad (\text{g}) \\ \text{水} \quad \frac{Aw}{100} + \frac{18x}{M} \times \frac{A}{b} \quad (\text{g}) \end{array} \right\} \dots\dots (13)$$

$$\text{酸液全量} = A - \frac{45}{M} \times \frac{A}{b} \quad (\text{g}) \dots\dots (14)$$

故に酸液各成分の百分率組成は次の如くなる。

硝酸……

$$n_1 = \left\{ \frac{An}{100} - \frac{63x}{M} \times \frac{A}{b} \right\} \times \frac{100}{A - \frac{45x}{M} \times \frac{A}{b}} = \frac{bnM - 63x \times 100}{bM - 45x} \%$$

硫酸……

$$n_2 = \frac{A_s}{100} \times \frac{100}{A - \frac{45x}{M} \times \frac{A}{b}} = \frac{b \cdot M}{bM - 45x} \%$$

水……

$$w_1 = \left\{ \frac{Aw}{100} + \frac{18x}{M} \times \frac{A}{b} \right\} \times \frac{100}{A - \frac{45x}{M} \times \frac{A}{b}} = \frac{bwM + 18x \times 100}{bM - 45x} \%$$

すなはち

硝酸

$$n_1 = \frac{bnM - 63x \times 100}{bM - 45x} \% \dots\dots (15-1)$$

硫酸

$$n_2 = \frac{b \cdot M}{bM - 45x} \% \dots\dots (15-2)$$

水

$$w_1 = \frac{bwM + 18x \times 100}{bM - 45x} \% \dots\dots (15-3)$$

尙硝酸倍量 (1+a) と混酸倍量 b との間には(11) と (14) とより次の (16) の關係がある。

$$\frac{45}{63} \times \frac{An}{100} \times \frac{1}{1+a} = \frac{45}{M} \times \frac{A}{b} \\ bnM = 63x(1+a) \times 100 \dots\dots (16)$$

#### § 4 酸液中の硝酸組成を表す共線圖表の誘導

酸液の組成を見出す共線圖表をつくるには、(12) 又は (15) の各 3 式の内 何れか一成分の變化を求めればよい。今硝酸組成のみを考へることとする。(12-1) 式では變數は  $n_1, n_2$  及 a の 3 個であるが、(15-1) では  $n_1, n_2, b, x$  及 M の 5 個であつて非常に複雑になるから (12-1) の共線圖表を考へることとする。

$$n_1 = \frac{an \times 100}{100(1+a) - \frac{45}{63}n} \dots\dots (12-1)$$

これを變形すれば

$$\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n} \left( \frac{1}{a} + 1 \right) = \frac{45}{63 \times 100} \times \frac{1}{a} \dots\dots (17)$$

よつて

$$\left. \begin{array}{l} u = n_1 \quad f(u) = \frac{1}{n_1} \\ v = n \quad g(v) = -\frac{1}{n} \\ w = a \quad h(w) = \frac{1}{a} + 1 \\ \varphi(w) = -\frac{45}{63 \times 100} \times \frac{1}{a} \end{array} \right\} \dots\dots (18)$$



とすれば、(17) 式は

$$f(u) + g(v) \cdot h(w) = \varphi(w) \dots (19)$$

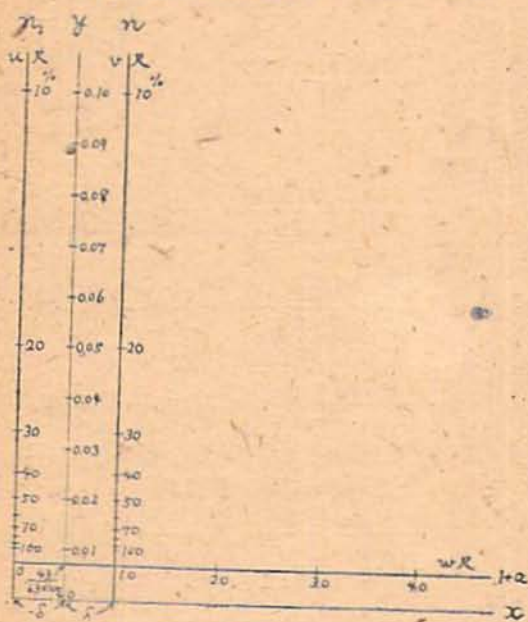


圖 2

なる形式に属する。(1)

之を表す共線圖表の函数尺は

$$\left. \begin{aligned} (u) \quad \begin{cases} x = -\delta \\ y = \frac{1}{n_1} \end{cases} & \quad (v) \quad \begin{cases} x = \delta \\ y = 1 \end{cases} \\ (w) \quad \begin{cases} x = (2a+1)\delta \\ y = \frac{45}{63 \times 100} \end{cases} \end{aligned} \right\} (20)$$

となり、これを描いたものが 圖 2 である。

$$0 \leq n \leq 100, 0 \leq n_1 \leq 100, 0 \leq a$$

の範圍が必要なのであるが、 $n$  及び  $n_1$  を 0 に近づけると  $y$  は無限大になるので圖は

$$10 \leq n \text{ (又は } n_1) \leq 100, 0 \leq a \leq 3$$

の範圍とした。

圖 2 は  $n$  及び  $n_1$  が  $y$  の逆数として表さるれてるので讀むのに不便であるからこれに射影變換

$$\begin{aligned} x' &= \frac{x - \delta}{2\delta y} \\ y &= \frac{x + \delta}{2\delta y} \end{aligned} \dots (21)$$

(1) 小倉金之助氏：計算圖表（岩波全書）  
 昭 15, P. 80.

を行へば

$$\left. \begin{aligned} (u) \quad \begin{cases} x' = n_1 \\ y' = 0 \end{cases} & \quad (v) \quad \begin{cases} x' = 0 \\ y' = n \end{cases} \\ (w) \quad \begin{cases} x' = -140a \\ y' = 140(1+a) \end{cases} \end{aligned} \right\} \dots (22)$$

となる。これを實用上の便宜のため硝酸硫酸及び水の三成分に対する三角座標圖と組合せて描いたものが 圖 3 であつて

$$0 \leq n \leq 100, 0 \leq n_1 \leq 100, 0 \leq a \leq 4$$

の範圍を描いた。尙  $a$  の範圍をひろげるには  $u$  尺 ( $n_1$ ) と  $v$  尺 ( $n$ ) との間の角度を小さくすればよい。この角を大きくすれば若干精度を上げることが出来る。

圖 3 は  $n, n_1$  及び  $a$  すべてが等分目盛で表はされてゐるし、 $a$  尺の基點が圖 1 の C 點であるので三角座標圖と併せて用ふれば便利である。HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及び H<sub>2</sub>O の重量百分率三角座標圖の H<sub>2</sub>O—HNO<sub>3</sub> 軸上に酸液中の硝酸量 ( $n_1$ ) を取る。この軸と任意の角度に直線を引き、圖の如く  $n_1$  と等しく  $n$  の目盛をする。兩直線は延長しその上に 140 に相當する點 C 及び C' をとり、それをつらねた直線

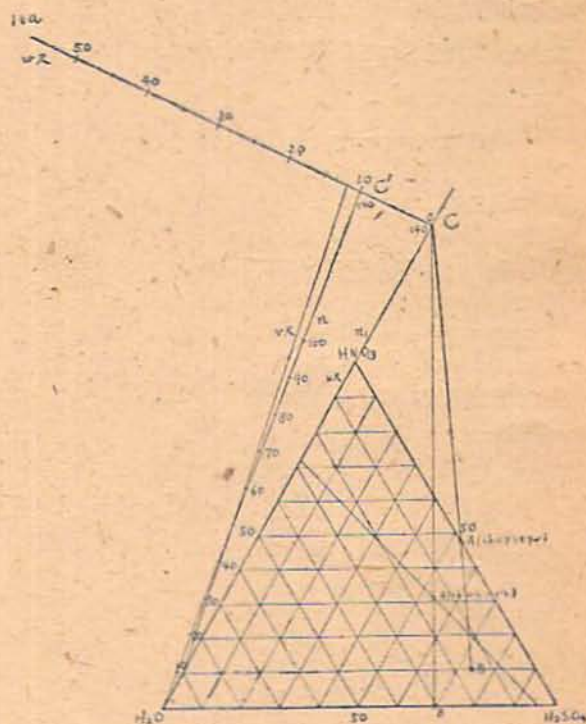


圖 3

上に CC' に等しく目盛を施す。これが (1+a) の目盛である。

5. 使用例

グリセリンを硝化してニトログリセリンを製造する場合及びベンゼンを硝化してニトロベンゼンを製造する場合の例を掲げる。

i) グリセリン<sup>(2)</sup>

グリセリン	100.0 部
混 酸	509.5 部
$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{HNO}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	52.3%
	47.7%
	0.0%

(16)

$$bmM = 63x(1+a) \times 100$$

にて

$$b = 5,095, \quad n = 47.7, \quad x = 3$$

$$M = 92$$

よつて

(2) Marshall: Explosives, Vol. I, P. 223.

$$5,095 \times 47.7 \times 92 = 63 \times 3 \times (1+a) \times 100$$

$$1+a = 1.18$$

圖 3 より

$$n_1 = 10.3$$

ii) ベンゼン<sup>(3)</sup>

ベンゼン	4480 lbs (2ton)
硫酸 (比重 1.43)	5000 "
濃硫酸	6600 "

硝酸 (比重 1.43) の濃度を 72%, 濃硫酸の濃度を 95.6% とみれば混酸中の硝酸の % は圖より 31%

$$b = \frac{5000 + 6600}{4480} = 2.59 \quad n = 31$$

$$x = 1 \quad M = 78$$

よつて

$$2.59 \times 31 \times 78 = 63 \times 1 \times (1+a) \times 100$$

$$1+a = 0.995$$

従つてこの場合は硝酸量不足し、未變化のベンゼンが残留することになる。

(3) Marshall: Explosives, Vol. I, P. 253.