

硝酸アンモニウムおよび塩化アンモニウム- 硝酸ナトリウム混合系の熱反応性

原 泰 毅・長 田 英 世*

1. 緒 言

炭坑用爆薬の殆んどは消炎剤としてハロゲン化アルカルを配合することによって高い安全度を得ている。しかし一段と高い安全度が要求されるなかで、ドイツ、ベルギー等において、イオン交換型爆薬の研究が進められ高安全度の爆薬が開発された。これは塩化アンモニウムと硝石または硝酸ナトリウムが主成分で、爆発時に塩化カリウムまたは塩化ナトリウムが生成することにより上と同じ効果を示すものであると言われるが、詳細の反応機構は不明である。そこで本研究では塩化アンモニウム・硝酸ナトリウム混合系の熱反応性を、示差熱分析、熱天秤、X線回折等の方法によって検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

塩化アンモニウムおよび硝酸ナトリウムは市販の一般試薬を純水で2回再結晶したものを用いた。この両試薬の水分をカルフィッシャー法で測定したら0.5~1.0%であった。また粒度は150~200メッシュのものを用いた。

2.2 装 置

示差熱分析装置は島津製DT-10型のうち、試料容器および加熱部を改良して用いた。内径9mm、高さ60mmの石英製試料を入れ、磁製管で保護したクロメル-アルメル熱電対の先端を直接試料中に挿入し、これを標準物質の α -アルミナと組合わせて鉄製ブロック中で加熱した。

熱天秤は島津製作所TB-10製型で、試料容器としては内径12mm、深さ8mmの皿型石英容器を用いた。

X線回折に理学電機製および島津製作所製VD-1型と加熱状態のまま測定出来る加熱付加装置も使用した。

ガスクロマトグラフィーは島津製作所製GC-1C型および熱分解付加装置PYR-1A型を用いた。

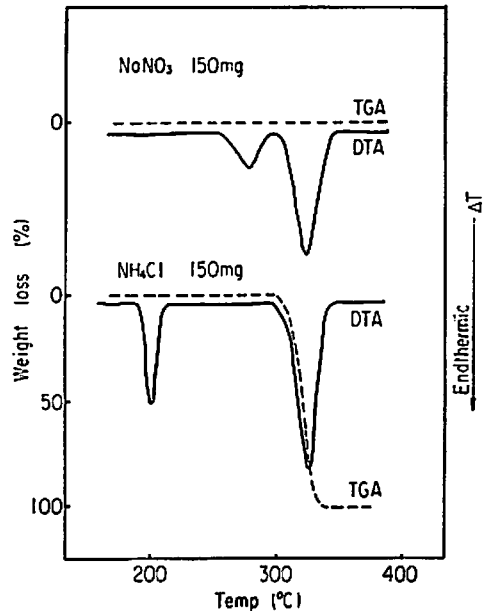
2.3 硝酸イオン、アンモニウムイオンの定量

分光光度法により硝酸イオンとアンモニウムイオンを定量した。硝酸イオンは紫外部300m μ の波長でそのまま¹⁾、アンモニウムイオンはネスラー試薬で発色させ、波長420m μ で定量した²⁾。なお用いた分光光度計は島津製作所製QV-50型である。

3. 結果および考察

3.1 示差熱、熱天秤

Fig. 1に硝酸ナトリウム(以下硝曹)、塩化アンモニウム(以下塩安)のそれぞれ単独の場合の示差熱、熱天秤図を示した。硝曹は400°Cまでに2つの吸熱ピークが現われるが、この間重量変化はなかった。この吸熱ピークは最初の250~300°Cのものが転移によるもので、後は融点で加熱顕微鏡により300°C(308°C³⁾)付近から硝曹が融解するのを確認した。塩安の方は、200°C付近に転移による吸熱があり、300°C



heating rate: 5°C/min., in air

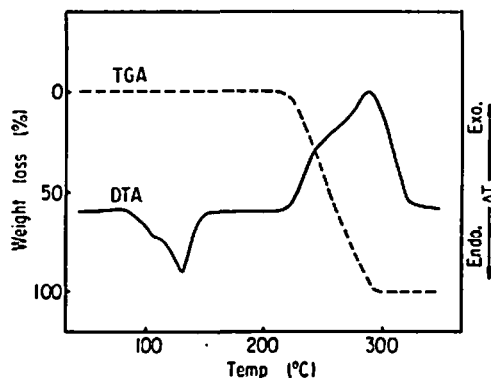
Fig. 1 DTA and TGA of Sodium nitrate and Ammonium chloride

昭和45年6月1日受理

*九州工業大学工業化学科 北九州市戸畑区治水町

(338°C) 付近には重量減少をともなう大きな吸熱が見られ、これは塩安の昇華によるものである。

次に硝曹と塩安をモル比で1対1に混合したものの示差熱。熱天秤図を Fig. 2 に示した。Fig. 1 に示したそれぞれ単独の場合のものとは全然異なった反応性が認められた。まず 100°C 付近の吸熱反応は後の Fig. 8 にも示したように、生成した硝酸アンモニウム（以下硝安）の転移や、混合成分による共融体の形成などいろいろな吸熱の要素が集まっているように思われる。この吸熱反応の後に重量減少をともなう発熱反応が現われるが、この発熱反応はそれぞれ単独では認められない反応である。そこで硝曹-塩安混合系のイオン交換型爆薬として(1)式に示したように両者の反応による硝安の生成および生成硝安の分解が考えられる。



heating rate: 5°C/min., in air
sample: 150mg

Fig. 2 DTA and TGA of a mixture of NaNO_3 and NH_4Cl (1/1 mole/mole)



そこでこの反応性を硝安の熱分解図 (Fig. 3) と比較すると良く似ており、混合系においては 100°C 以下ですでに硝安の生成が推察される。そこで(1)式の反応の 25°C におけるエンタルピー変化 (ΔH) および自由エネルギー変化 (ΔG) を計算すると

$$\Delta H = 1.31 \text{ kcal}$$

$$\Delta G = 0.595 \text{ kcal}$$

となり反応熱は小さな吸熱であり、また ΔG もほとんど零に近く、常温では(1)式のどちらの系が安定であるとも言えず 4 者の共存する平衡状態が存在すると思われるのが妥当であろう。

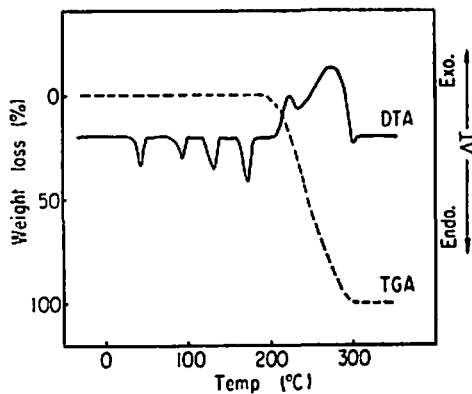
以上の結果より硝曹塩安混合系の熱反応性は硝安の熱分解性と良く似たものであり、混合系の加熱により硝安の生成も考えられるので、硝安の分解性と比較しながら混合系の熱反応性を検討した。

3.2 硝安の熱反応性

硝曹-混合塩安系の反応性を検討する前に硝安の反

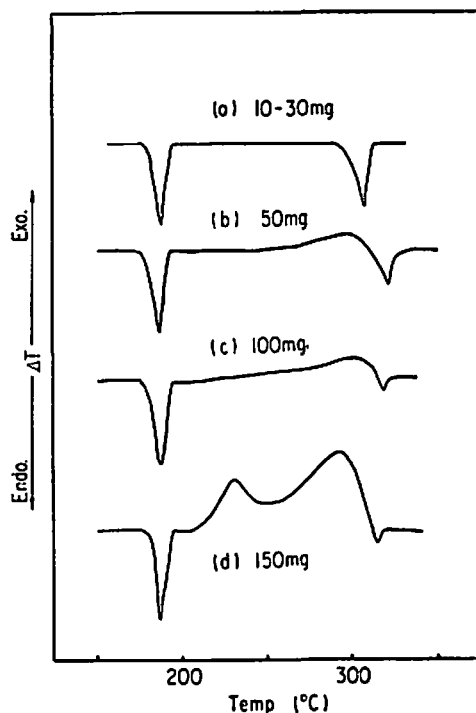
応性を検討した。硝安の分解反応については多くの報告⁹⁾がなされているが、硝安の熱分解過程では分解温度領域で硝安の蒸発をともなうため、実験試料の量や加熱速度の影響を受けやすいので、この点について示差熱分析で検討した。

硝安の示差熱、熱天秤図を Fig. 3 に示した。良く知られているように低温側から 3 つの吸熱が結晶の転移、次の 170°C の吸熱が硝安の融解で、200°C を過ぎ



heating rate: 5°C/min., in air
sample: 150mg

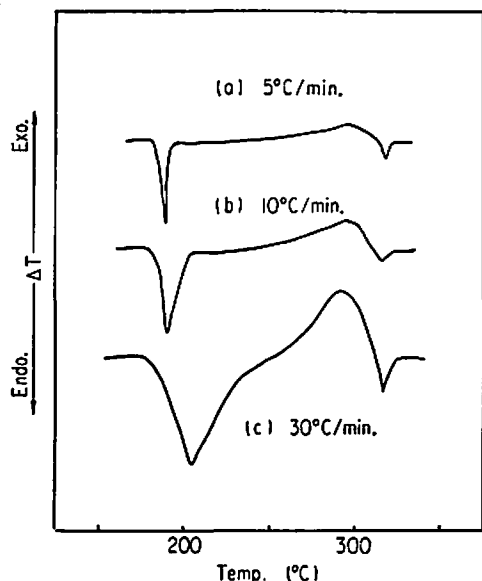
Fig. 3 DTA and TGA of ammonium nitrate



heating rate: 5°C/min., in air

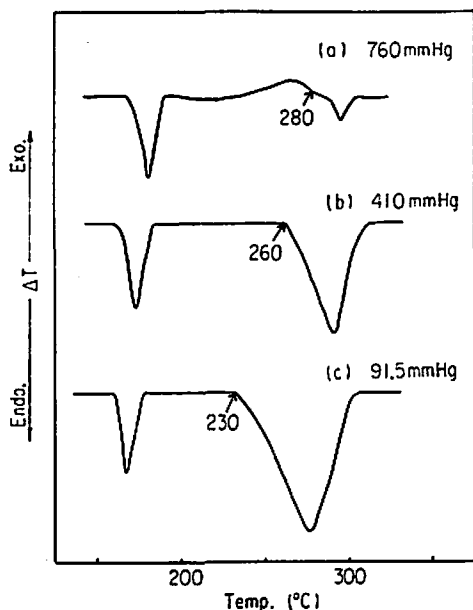
Fig. 4 DTA of NH_4NO_3 (Effects of sample weight)

ると重量減少をともなう発熱反応が始まり、300°Cで分解および蒸発により完全に試料が消滅する。この発熱の部分が Fig. 4~Fig. 6 に示したように、用いる試料の量、昇温速度および圧力等によつて異なる。即ち、試料の量を増したり、昇温速度を速くすることによつて発熱面積即ち反応の発熱量が大きくなり、また発熱



sample: 100mg, in air

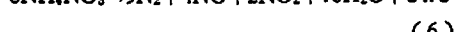
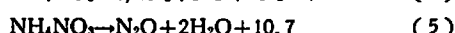
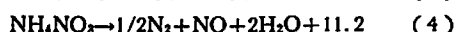
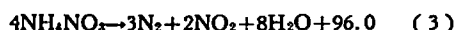
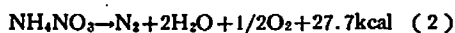
Fig. 5 DTA of NH_4NO_3 (Effects of heating rate)



heating rate: 5°C/min., in air
sample: 1.0g

Fig. 6 DTA of NH_4NO_3 (Effects of pressure)

ピークの勾配を見かけの発熱速度と見れば、その速度が大きくなることを示している。硝安の分解式としては (2)~(7) の式が知られており、(7) 式のアンモニアと硝酸への解離反応以外の分解反応はいずれも発熱反応である。



この他示差熱曲線に現われる吸熱の要素は硝安の蒸発があり、示差熱分析において 200°C 以上に見られる反応熱は上記のような発熱反応と吸熱反応が複雑に組合わされて現われるものである。試料の量および昇温速度によつてこの組合わせが異なり、発熱量が大きくなるのは以上述べた反応熱のうち熱分解による発熱反応の割合が大きくなるためだと考えられる。

また硝安の蒸発は減圧下で示差熱分析を行なうとその傾向が良くわかる。即ち Fig. 6 に 3 つの例を示したが圧力の減少とともに吸熱の始まる温度が下がる。この温度をその圧力における沸点として Clausius-Clapeyron の式より蒸発潜熱を計算して、 $\ln P$ と $1/T$ の関係を Fig. 7 に示した。この直線の勾配より蒸発潜熱は 22.3 kcal/mole となつた。この熱量は上記の 6 つの反応式に対する反応熱に比較してもかなり大

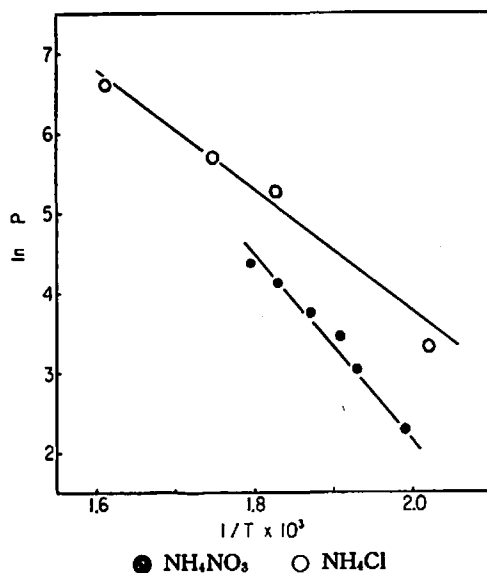


Fig. 7 Clausius-Clapeyron plots of vapourization of NH_4NO_3 and of sublimation of NH_4Cl

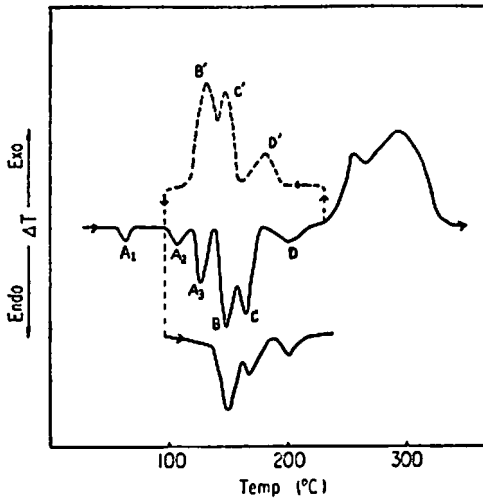
きなものであり、示差熱曲線に及ぼす蒸発の影響はかなり大きなものと考えられる。また同様な方法で塩安の昇華潜熱を求めると 15.0kcal/mole となった。

3.3 硝曹-塩安系の反応

3.3.1 示差熱分析

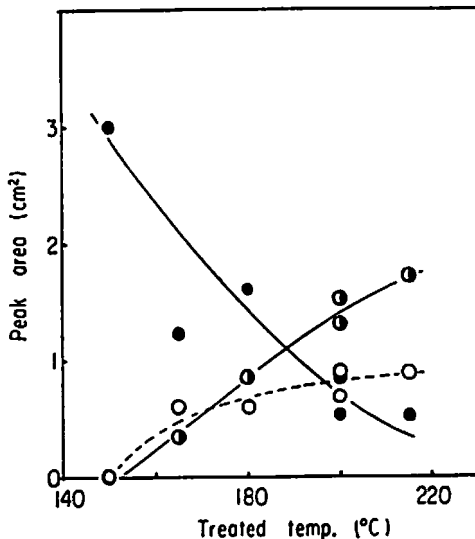
硝曹-塩安混合系の示差熱、熱天秤図は Fig. 2 に示し、この系で硝安が生成することを述べたが、この点についてさらに詳しく検討した。

まず混合試料を Fig. 2 の最初の吸熱反応が完全に終わっている温度、180°C まで加熱したのち急冷した試料



heating rate and cooling rate: 5°C/min.
→: heating ←: cooling

Fig. 8 DTA of heated sample ($\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) at 180°C



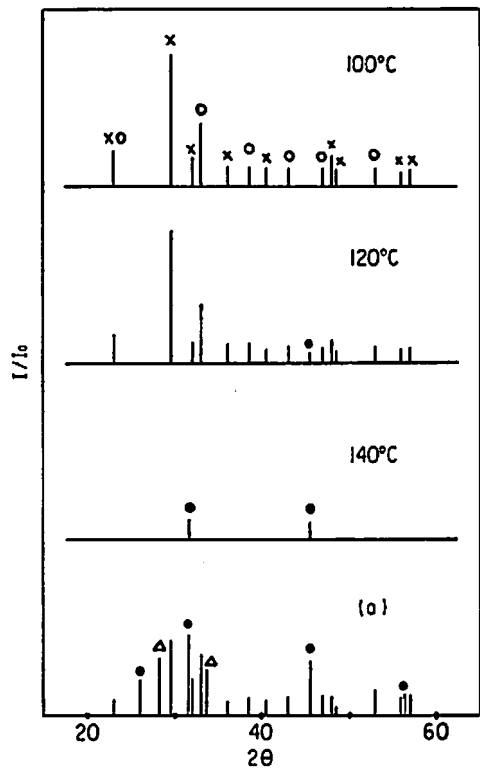
○: transition peak (A_3) of NH_4NO_3
●: peak B ◐: peak C

Fig. 9 Peak area (DTA)—treated temperature

についての示差熱分析を行ない Fig. 8 に示した。Fig. 2 に現われた幅広い吸熱反応がかなりこまかく別かれて現われ、 A_1 , A_2 , A_3 の吸熱ピークは硝安のそれぞれ IV→III, III→II, II→I 転移温度と一致し、B, C, D の吸熱ピークも冷却曲線には発熱ピークが認められ、さらに再加熱により最初と同様な吸熱ピークが認められることより熱的に可逆的であり、転移、溶解などの物理変化が起っているものと考えられる。したがって考えられる系の溶融点などを検討した結果 C は硝安-塩化ナトリウム系の共融点、D は硝安の融点ではないかと考えられ、B は良くわからないが試料の加熱処理温度が高くなるとともに小さくなるので、塩安か硝曹が関係した共融点ではないかと考えられる。そこで種々の温度迄加熱したのち急冷した試料の示差熱分析図から A_3 , B, C の吸熱ピーク面積を測定して Fig. 9 に示した。この結果から、高温では A_3 , C のピーク面積が大きくなり、硝安の生成が容易になるように思われる。

3.3.2 X線分析

さらに硝安の生成を確認するため加熱線分析を行な

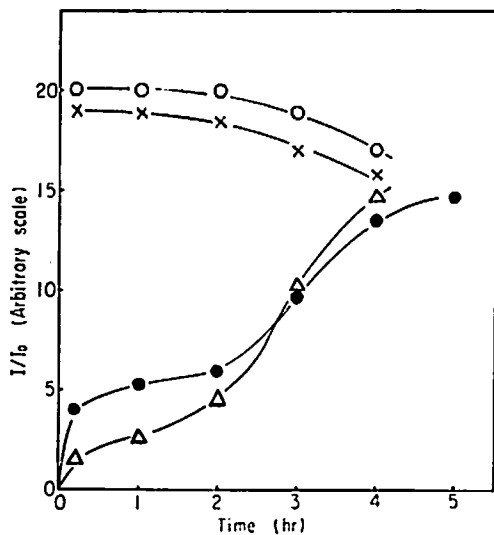


x: NaNO_3 o: NH_4Cl ●: NaCl
△: NH_4NO_3 target: Cu

(a): quenched sample after heating at 180°C

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of the mixture of NaNO_3 and NH_4Cl under heating

い Fig. 10 に示した。100°C までは硝曹と塩安の回折ピークしか認められないが、120°C では塩化ナトリウムの回折ピークが現われ、140°C では塩化ナトリウムのピークだけになる。これは前に述べた共融などにより、生成した硝安や塩安などは溶解しているので回折ピークが現われなかつたのもであろう。そこで 180°C まで加熱したのち急冷した試料の X線図 (Fig. 10-a)

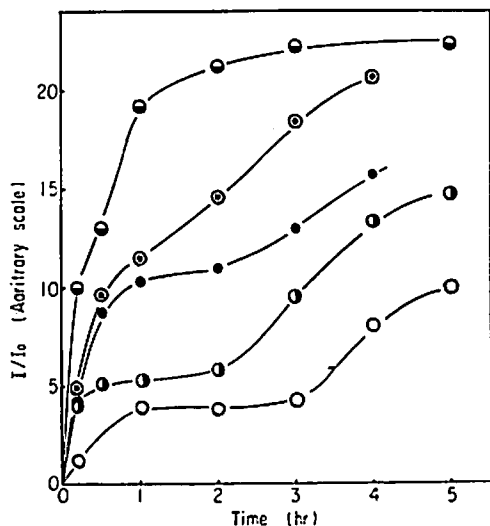


Temp.: 180°C

○: NH_4Cl (100) ×: NaNO_3 (104)

△: NH_4NO_3 (111) ●: NaCl (220)

Fig. 11 Change of Intensity of X-ray diffraction



○: 160°C ●: 180°C ●: 190°C

○: 205°C ●: 220°C

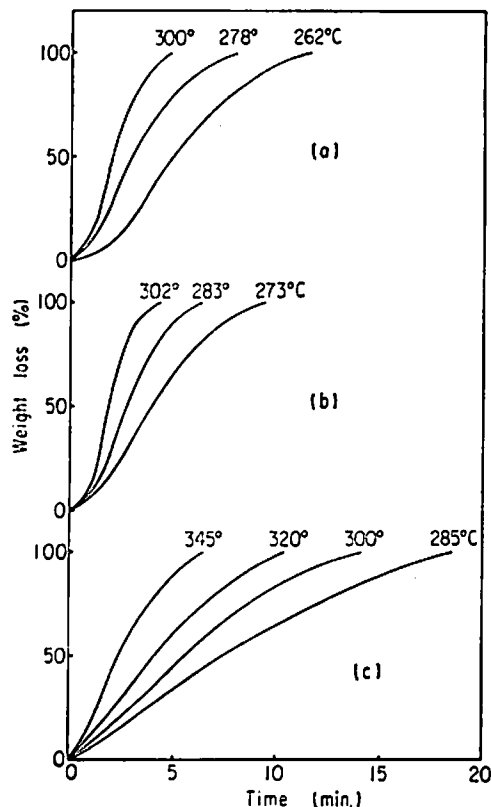
Fig. 12 Formation of NaCl at various temperature from X-ray diffraction

では、塩安や硝曹の回折ピークの他に硝安および塩化ナトリウムの回折ピークも明確に認められた。高温では(1)式は右辺の硝安-塩化ナトリウム系に移動するものと考えられる。

また一定温度における回折ピーク強度の時間変化の例を示すと Fig. 11 のようになり、硝曹、塩安の回折強度の低下にともない、硝安、塩化ナトリウムの強度が大きくなるのがわかった。さらに一番見やすい塩化ナトリウムの面の (220) 回折強度変化を種々の温度で検討し Fig. 12 に示した。これによると塩化ナトリウムの生成、したがって(1)式の反応は2段階に進行することがわかる。即ち比較的速い初期の反応と、その平衡状態がある時間成立した後の反応である。この平衡状態は温度が高くなるに従い短くなるが、Galwey²⁾ 等もいうように初期の反応は粒子相互間の接触界面における反応で、後期の反応は両者が生成層を拡散して反応し、この拡散が律速段階となる反応ではないかと考えられる。

3.3.3 分解速度

Fig. 13 に硝曹-塩安混合系および硝安と塩安それぞれ



(a): $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NaNO}_3$ (1:1) (b): NH_4NO_3
(c): NH_4Cl

Fig. 13 Rates of decomposition

れ単独の場合の重量変化速度を示した。前にも述べたように硝安の高温における重量減少は、硝安の分解によるものばかりでなく蒸発による減量をも含む総合的なものであるが、混合系の重量変化速度も同じ温度範囲で硝安単独のものほとんど一致しており、硝安の分解に対して Cook²⁾ 等や Wood³⁾ 等は一次式に適合させ、その活性化エネルギーはそれぞれ 38.3, 31.4 kcal/mole としているが、本実験では硝安、混合系ともに数%から90%にわたって 1/2 次式に適合した。これは前述したように硝安の重量変化が、分解と蒸発によるものであるから、試験容器の形状用いる試料の量、炉および試料容器の熱容量等の影響を受けるため、それによつて異なつて来るものだと考えられる。この速度式から反応速度定数を求めその対数と温度の逆数の関係を図示し Fig. 14 に示した。これより活性化エネルギーを計算すると、混合系で 16.4, 硝安は 18.4 kcal/mole となつた。以上の結果より塩安-硝曹混合系の分解反応は生成した硝安の分解が律速となるものと考えられる。なお塩化物が硝安の分解を促進することが知られている¹¹⁾ が、ここの活性化エネルギーからはその効果はほとんど認められなかつた。

また塩安単独の場合の重量減少速度に対しても 1/2 次式が適合し、活性化エネルギーは 13.7 kcal/mole と算出された。しかし塩安はこの温度範囲では安定で、分解することなく昇華するとされているので、この重

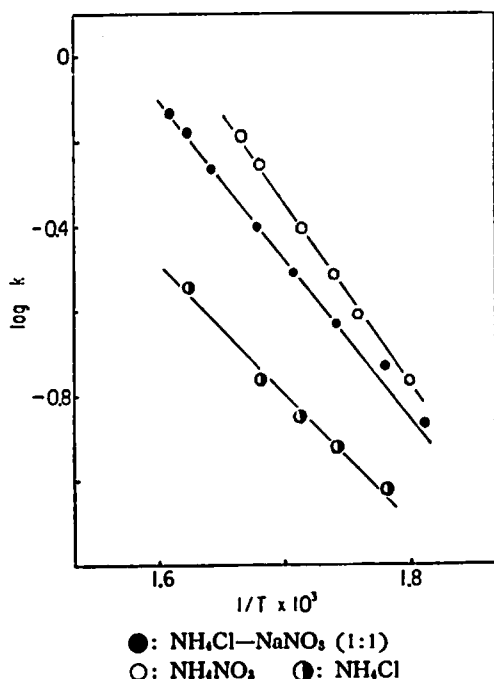


Fig. 14 Arrhenius plots from thermogravimetric analysis

量減少速度に関する活性化エネルギーは昇華潜熱に相当するものではないかと思われる。Fig. 7 に既述の方法で求めた塩安の昇華潜熱は 15 kcal/mole であつて、重量減少速度から求めた値とほぼ一致した。したがつて塩安の重量減少は昇華によるものと旨える。

硝安および硝曹塩安混合系の場合も重量減少から求めたエネルギーは分解とともに蒸発を含んだ反応のものであるから、実際の程度の硝安が蒸発しているのかを推測するため次の実験を行なつた。内径 5.5mm, 長さ 100mm の石英容器に 100mg の試料を入れ、冷却管として長さ 90cm のガラス管を付け、蒸発して来る硝安を外部に逃がさないようにして、一定温度に加熱した鉄製ブロック中に挿入した。なお加熱部は底部から 45mm とした。加熱終了後水で溶解して、硝酸イオンとアンモニウムイオンを前述の分光光度法で測定しその結果を Fig. 15 に示した。試料は 320°C 以上ではほとんど加熱部には残つておらず上部に付着していた。したがつてこれ以上の分解は進まず、即ち試料の約 40% が分解しないで蒸発しているものと考えられる。したがつて発火性だけを検討する意味で、発火待

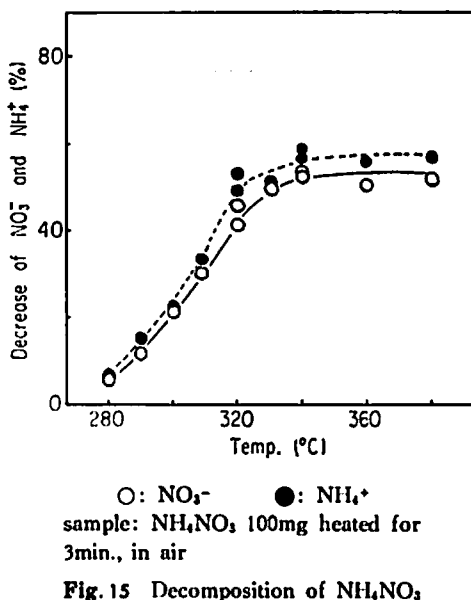
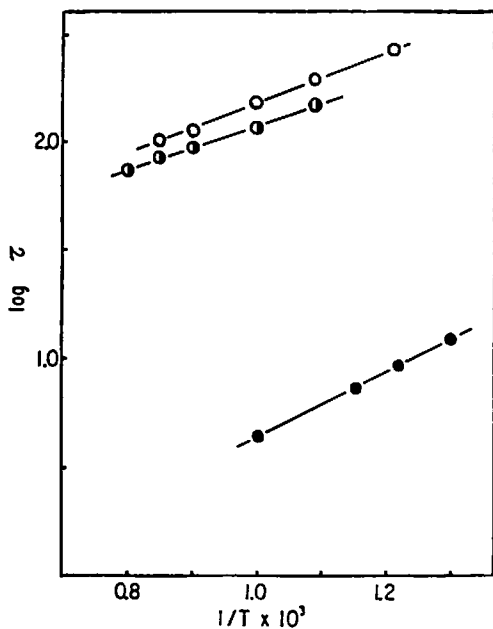


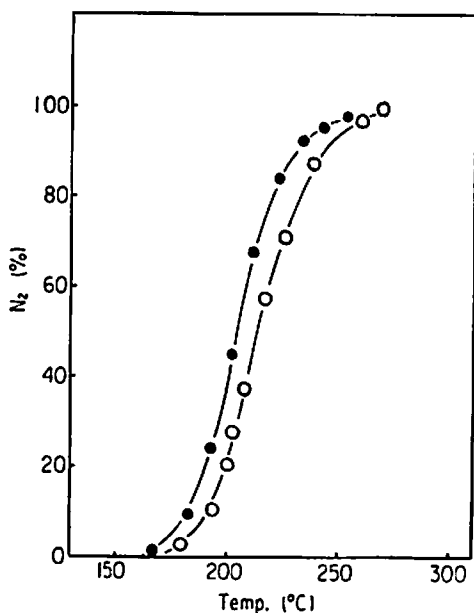
Fig. 15 Decomposition of NH_4NO_3

ち時間測定の方法を示差熱分析に適用して発火に要する活性化エネルギーを求めた。外部炉温を一定に保ち、この中に示差熱部を挿入して時間、温度および示差熱を記録させ、分解反応による発熱ピークの頂点までの時間を測定し、炉温の逆数と上記の時間の対数との関係を DTA 法として Fig. 16 に示した。また同図に硝安の Krupp 法として示したのは従来の発火待ち試験と同じ方法で、試料を一定温度の炉中に落してか



○: NH_4NO_3 (DTA) ●: NH_4NO_3 (Krupp)
◐: $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NaNO}_3$ (DTA)

Fig. 16 $\log \tau - 1/T$ from method of induction period



heating rate: $10^\circ\text{C}/3\text{min}$.

●: $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NaNO}_3$ ○: NH_4NO_3

Fig. 17 Evolution of nitrogen gas

ら発火するまでの時間をストップウォッチで測定して上と同じように記したものである。この結果発火に要する見かけの活性化エネルギーも硝曹塩安混合系はほ

とんど同じ ($5.5 \sim 6.0 \text{ kcal/mole}$ および 5.3 kcal/mole) であつた。また硝安について、DTA 法と従来の Krupp の方法 ($6 \sim 6.5 \text{ kcal/mole}$) とを比較すると、発火待ち時間そのものは装置の熱容量などによつてかなり異なつて来るが、エネルギーはほとんど変わらなかつた。DTA 法では発火に到るまでの試料の種々の熱変化が直接見られる点は有利である。

次に硝安および硝曹-塩安混合系の分解により発生するガスのうち、ガスクロマトグラフィーにより窒素ガスを分析し Fig. 17 に示した。このような分解条件では酸素の発生は見られなかつた。硝安の分解式 (2) ~ (7) 式のうち酸素が発生するのは硝安の完燃式である (2) 式であるが、このような温度範囲においてはこの反応の寄与は小さいものと考えられる。窒素の発生状態も硝安の場合と塩安-硝曹混合系の場合とほとんど同じであつた。以上の結果を総合すると、塩安-硝曹混合系の分解は結局 (1) 式の複分解反応により硝安が生成しつつこれの分解によつて反応が進行すると考えられる。

4. 結 論

以上の実験結果から次の結論が得られる。

(1) 硝曹および塩安はそれぞれ単独では 400°C までは分解しないが、混合すると 300°C までにほとんど分解し、その分解の示差熱分析図は硝安のものに近似している。

(2) 硝安の分解は発熱反応と蒸発を含む吸熱反応が複雑に組合わされ、試料の量を増したり、加熱速度を速くすると発熱の割合が大きくなる。

(3) 硝曹-塩安混合系は 140°C 付近までに複分解反応を起こし、硝安-塩化ナトリウム系に移行することが示差熱分析、X線回折、分解速度の比較等から確かめられる。

(4) 硝安および混合系の分解はいずれも本実験では $1/2$ 次反応で活性化エネルギーもほとんど変わらず、重量減少から求めた値は $16 \sim 20 \text{ kcal/mole}$ で、これは分解の他に蒸発を含むと考えられる。また発火待ち時間測定から求めた活性化エネルギーは $5 \sim 7 \text{ kcal/mole}$ である。

(5) 硝曹-塩安混合系の分解は硝安、塩化ナトリウムが生成し、つづいて硝安の熱分解が行なわれる。

(6) 硝安の蒸発熱および塩安の昇華熱はそれぞれ 22.3 , 15.0 kcal/mole となつた。

終りに本研究を手伝つて下さつた九州工大学生小野次郎君に厚く感謝します。

文 献

- 1) 浜口博, 黒田六郎, 遠藤信也, 分析化学, 7, 409 (1958)

- 2) 日本分析化学会 北海道支部, "解説水の分析" p. 195 化学同人 (1966)
- 3) 日本化学会 編, 化学便覧 基礎 編 I, p. 92, 丸善 (1966)
- 4) 日本化学会 編, 化学便覧 基礎 編 I, p. 56, 丸善 (1966)
- 5) 例えば Urbanski, Chemistry and Technology of Explosives vol. 2, p. 455, Pergamon Press (1965)
- 6) A. K. Galwey "Chemistry of Solids", p. 167, Science Paperbacks and Chapman and Hall LTD. (1967)
- 7) M. A. Cook and A. Taylor, Ind. Eng. Chem., 48, 1090 (1956)
- 8) B. J. Wood and H. Wise, J. Chem. Phys., 23, 693 (1955)
- 9) 疋田強, 西村敏行, 米田罔昭, 工業火薬, 12, 78 (1951)
- 10) A. G. Keeran, K. Notz and N. B. Franco, J. Am. Chem. Soc., 91, 3168 (1969)

Thermal Decompositions of Ammonium Nitrate and of a Mixture of Ammonium Chloride and Sodium Nitrate

by Yasutake Hara and Hideyo Osada

The thermal decomposition of ammonium nitrate (I), the reaction between ammonium chloride (II) and sodium nitrate (III) and the decomposition of the mixture (II+III) were studied by the methods of differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis, X-ray diffractionmetry and so on. Several conclusions were obtained as follows;

(1) I was decomposed not only exothermally but also endothermally (dissociation to nitric acid and ammonia and evaporation of I), and the part of the exothermal reaction was increased with the increase of the sample weight and of the heating rate.

(2) The decomposition behavior of the mixture (II+III) was found as same as that of I. The reaction between II and III produced I which was decomposed at higher temperature. This reaction could be observed by DTA and X-ray diffractiometry.

(3) The heat of evaporation of I and the heat of sublimation of II were found 22.3, 15.0kcal./mole respectively.

(Department of Industrial Chemistry, Kyushu Institute of Technology,
Sensui, Tobata, Kitakyushu, Japan)