

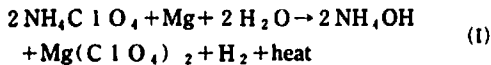
過塩素酸アンモニウム・マグネシウム・水系の反応

永石俊幸*, 菅 智和*, 中村英嗣**, 畑中修二***,
宮原 章***

過塩素酸アンモニウム・マグネシウム・水系の反応について検討した。反応時に水素およびアンモニアガスが発生し、水酸化マグネシウムと過塩素酸マグネシウムが固体として生成した。他のアンモニウム塩やカリウム塩とマグネシウムと水の混合系についても同じような実験を行った。過塩素酸アンモニウムのような強酸と弱塩基からなるアンモニウム塩ではガスが発生し、またガスは加える水の量が少ないほど多量に発生した。強酸と強塩基からなるカリウム塩や塩基性のアンモニア水ではガス発生はほとんど認められなかった。これらのことから、ガスが多量に発生する理由として、強酸と弱塩基からなるアンモニウム塩では加水解離が起こり、溶液が弱酸になって、マグネシウムが溶解するためと考えられる。

1. 序 論

過塩素酸アンモニウム（以下過安と略記）とマグネシウムの混合物は火工品の中で、色光剤や点滅剤あるいは点滅星などに利用されている¹⁾。この混合物は水分があると、次のような反応をする。



発熱反応であるから、熱が蓄積されれば発火にいたる可能性があり、危険性が高いと指摘されている²⁾。生成物が過塩素酸マグネシウムと水素であり、特に水素は爆発しやすいので過安とマグネシウムの混合には注意すべきである。1990年6月に起こった煙火工場の爆発事故³⁾は過安とマグネシウムの混合物が原因の一つとされている。

金属マグネシウムはアンモニウム塩の溶液にはよく溶ける⁴⁾。鉄についても同じようなことが知られてお

1992年11月4日受理

*九州産業大学工学部

〒813 福岡市東区松香台2-3-1

TEL 092-673-5655

FAX 092-673-5699

**九州工業大学工学部

〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1

TEL 093-871-1931

***日本煙火協会玩具煙火検査所

〒441-11 豊橋市石巻西川町吉祥18-17

TEL 0532-882-5581

り、理由として過安のような強酸と弱塩基からなる塩は加水解離によって酸性溶液となり、水素発生と酸素復極の両方によって腐食が進行すると説明されている⁵⁾。本報告では過安、マグネシウムおよび水の混合系の反応について、ガス発生量の測定、生成物の確認、pH測定および溶解したマグネシウムの定量によりその反応機構の検討を行なった。

さらに、過安以外にもアンモニア水（弱塩基）、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムなど強酸と弱塩基からなるアンモニウム塩と過塩素酸カリウム、塩素酸カリウム、硝酸カリウム、塩化カリウムなど強酸と強塩基からなるカリウム塩についても同様な実験を行なった。

2. 実 験

2.1 試 料

過安、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、過塩素酸カリウム、塩素酸カリウム、硝酸カリウムおよび塩化カリウムは市販特級試薬をそのまま用いた。アンモニア水は市販のアンモニア水を適宜希釈して用いた。マグネシウム粉末は以下の5種類を用いた。

記号	粒 度	純度 (%)	そ の 他
A	粗 粒	--	--
B	80メッシュパス	--	--
C	100 "	--	被膜あり

D	42-100 "	99.96	--
E	100-200 "	99.97	--

粒度や純度については、メーカーの表示で、確認してはいない。また被膜の性質については不明である。主に用いたのはEの試料である。X線回折ではマグネシウムのピークのみが認められた。水はpHが5.6のイオン交換水を用いた。特にことわらない限り50mgのマグネシウムにアンモニウム塩およびカリウム塩を混合し、その比率はモル比でおよそ1:1とし、これに水50mlを加えた。

2.2 ガス発生

内容積200mlの円筒状の摺り合わせ付きガラス容器を反応管として、その中に所定量の過安とマグネシウムの混合物を入れ、次に水を注ぐ。すばやく摺り合わせの栓をしてガスビュレットにより発生するガス量の測定を開始する。測定は30℃の恒温槽中で行なった。なお発生ガスの成分については、予備実験でアンモニアガスを北川式ガス検知管、水素をガスクロマトグラフにより確認した。

2.3 pH測定とマグネシウムイオンの定量

pHはpHメータでそのまま測定した。結果で述べるが、pH変化は急激で、メータは追従できず、時間と正確に対応していない。

マグネシウムイオンは常法⁶⁾のキレート滴定により求めた。なお分析の際、一度ろ過して不溶解分を除

いておこなった。そのために分析値と時間に差があり、pHの変化と同じように時間に正確に対応していない。

2.4 X線回折

反応後の生成物を確認するために理学電機製のラド3型X線回折装置を用いた。ガス発生測定終了後の試料をろ過してろ液と沈殿物に分け、沈殿物は乾燥して、ろ液は80℃の温浴中で蒸発乾固して測定した。

2.5 マグネシウムと過安の混合物に水滴を滴下したときの温度上昇の測定

5cmの立方体の発泡スチロールの中央を径2cm、深さ1cmの円筒状の石英セルが入るようくり貫く。同じ大きさの発泡スチロールを用意し、蓋とする。

セルに過安とマグネシウムの混合物を入れ、0.36mlの水滴を滴下する。すばやく蓋をしてセルに挿入した熱電対により温度を記録する。

3. 結果と考察

3.1 マグネシウム・水系の反応

Fig. 1 (a)に50mgのマグネシウムと50mlの水との混合系のガス発生を示す。どれも1ml以下のガスしか発生していない。完全にマグネシウムが水に溶解すれば50mlほどの水素ガスが発生する。ほとんどマグネシウムは溶解していないことがわかる。しかしpHメータによると溶液のpHは5.6から急激に13に変化した。沈殿物のX線回折ではマグネシウムのピークしか認められず、溶液中のマグネシウムイオンは極微量で分析では測定できなかった。

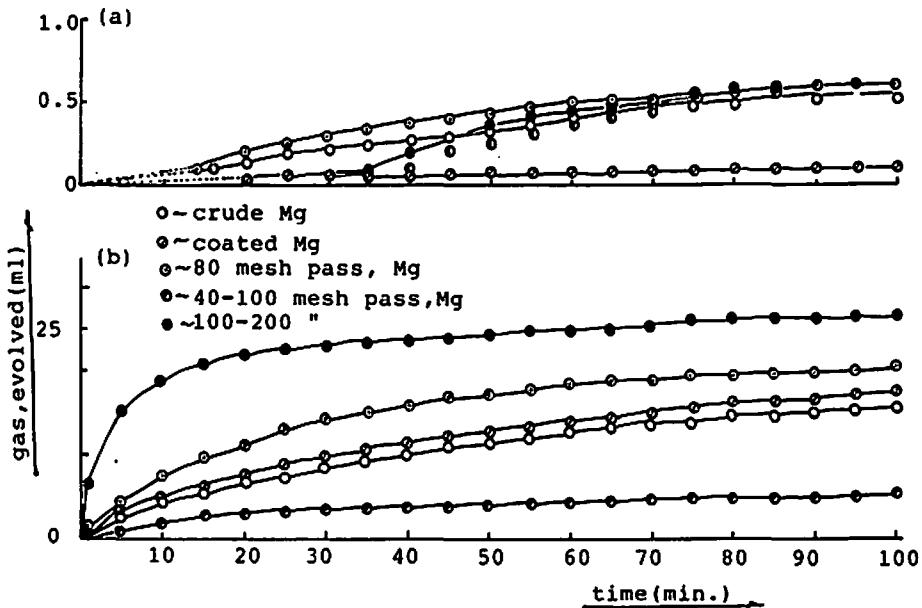


Fig. 1 Gas evolution curves of Mg-water(a) and ammonium perchlorate-Mg-water(b) systems at 30°C (AP=250mg, Mg=50mg, water=50ml)

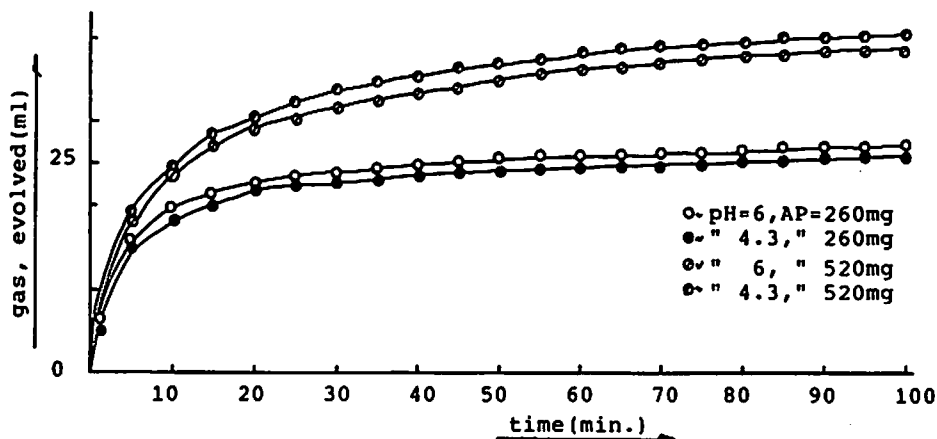


Fig. 2 Effect of pH and amount of ammonium perchlorate (AP) on gas evolution at 30°C (Mg=50mg, water=50ml)

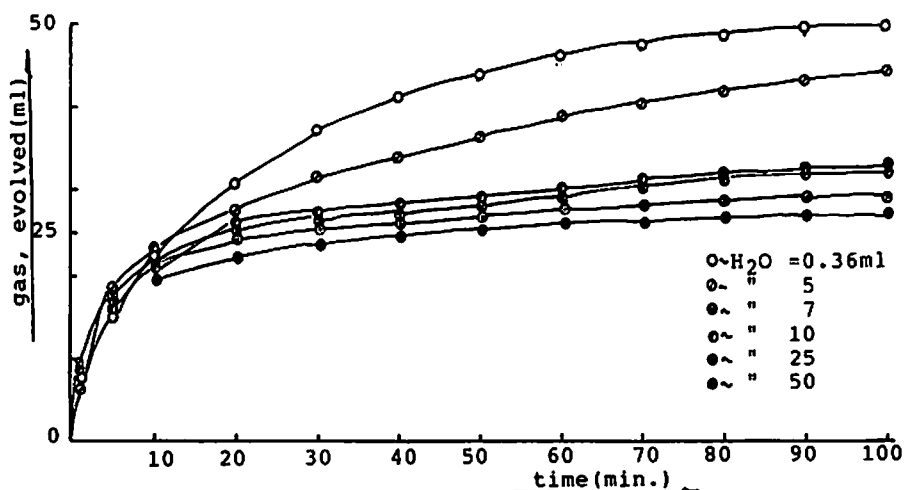
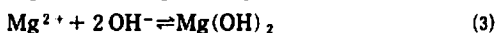


Fig. 3 Gas evolution curves showing the effect of water, added (ml) at 30°C (0.36ml water corresponding to the mole ratio of AP : Mg : water = 1 : 1 : 10)

ここでは、以下のような反応が考えられる。



水の電離は非常に小さいから水素イオンの生成は少ない、従って水素の発生は少ないことになる。また、溶解平衡として(3)式からこの溶液のpHを計算すると約11となる。実測値の方が高いが、塩基性となることが上の反応式により説明できる。

3.2 過安・マグネシウム・水系の反応

Fig. 1 (b)に過安、マグネシウムおよび水系のガス発生曲線を示す。最初の20分間でガスの発生はほとん

ど終わる。マグネシウムの粒径の最小のものがガス発生量が多い。これは比表面積が粒径の小さいものほど大きくなり溶液との接触が大きくなるためである。以下の実験はこのマグネシウム(E)を用いた。(1)の反応式に基づく理論水素発生量は約50mlである。アンモニアガスの含有も認められているが、これは水に良く溶解するのでほとんど僅かであると考えられる。従って、実験値はほとんど水素ガスであり、理論値の半分ぐらいしか発生していない。

Fig. 2に水のpHと過安の量の影響を調べた結果を示す。pHの影響はこの範囲ではほとんど認められない。過安の量が多ければ、ガス発生量は多くなるが計算による発生量には届かない。

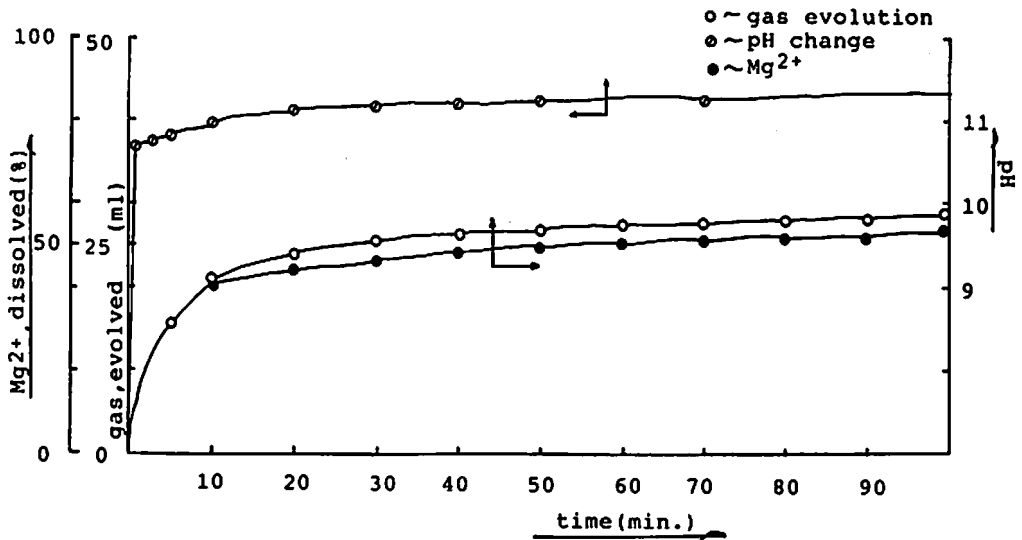


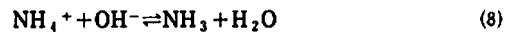
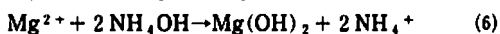
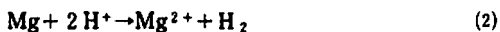
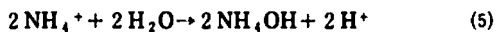
Fig. 4 Gas evolution, ratio of Mg^{2+} dissolved in a solution to the total Mg, and pH during the reaction of ammonium perchlorate-Mg-water system (temperature=30°C, Mg=50mg, water=50ml)

つぎに、Fig. 3に水の量を変えたときのガス発生曲線を示す。水の量が少なくなると発生量は多くなっている。0.36mlの水ではほぼ計算量のガスが発生した。これは水の量が少ないと溶液の酸性が強くなるためと考えられる。このときの混合系のモル比は、 $NH_4ClO_4 : Mg : H_2O = 1 : 1 : 10$ である。

Fig. 4に溶液のpH変化とマグネシウムイオンの定量結果をガス発生曲線とともに示す。pHは急激に11まで変化した。それに対してマグネシウムイオンの生成はガス発生と同じ曲線となっているようだが、これはほとんどガスが発生してしまっただけのことである。10分より前のマグネシウムイオンの測定が困難であって、多分、pH変化と同じような経過をたどると推測される。

反応開始直後から、容器の底部にあるマグネシウムが気泡を急激に発生すると同時に溶液が白濁する様子が観察できた。反応終了後に溶液をろ過し、残渣とろ液を蒸発乾固したもののX線回折をした結果、残渣には水酸化マグネシウムとマグネシウムが、ろ液を乾固した固体からは過安と過塩素酸マグネシウムの存在が認められた。

以上のことから次のような反応が考えられる。



過安は強酸と弱塩基からなる塩で(4)式のように完全解離し、生成したアンモニウムイオンは(5)式のように加水解離して弱酸性を示す⁷⁾。マグネシウムは酸によく溶解する。水だけの場合よりも(2)の反応が余計に起こることになる。ガス発生がある時間たつと飽和するのは、溶液が塩基性になるためにマグネシウムが溶解しなくなるためである。溶液は水酸化マグネシウムの溶解平衡の為に塩基性になる。アンモニアガスは式(8)によって発生する。

他のアンモニウム塩、アンモニア水およびカリウム塩について、ガス発生の実験を行った。その結果をFig. 5に示す。強酸と弱塩基からなるアンモニウム塩はいずれの場合もガスが発生しており、アンモニア水や強酸と強塩基からなるカリウム塩ではガス発生はほとんど見られない。すなわち、弱塩基であるアンモニウムイオンの加水解離がガス発生に大きく寄与していることがわかる。

3.3 過安・マグネシウム・水系の危険性

序論で述べたようにこの混合物は爆発事故を起こしているが、本実験からもこの混合物の危険性は明らかである。まず、非常に爆発しやすい水素および熱を発生すること、他にも過塩素酸マグネシウムが生成する。またFig. 3の水の量の影響から加える水は少ないほど多量のガスが発生しており、貯蔵などを考えた場合、

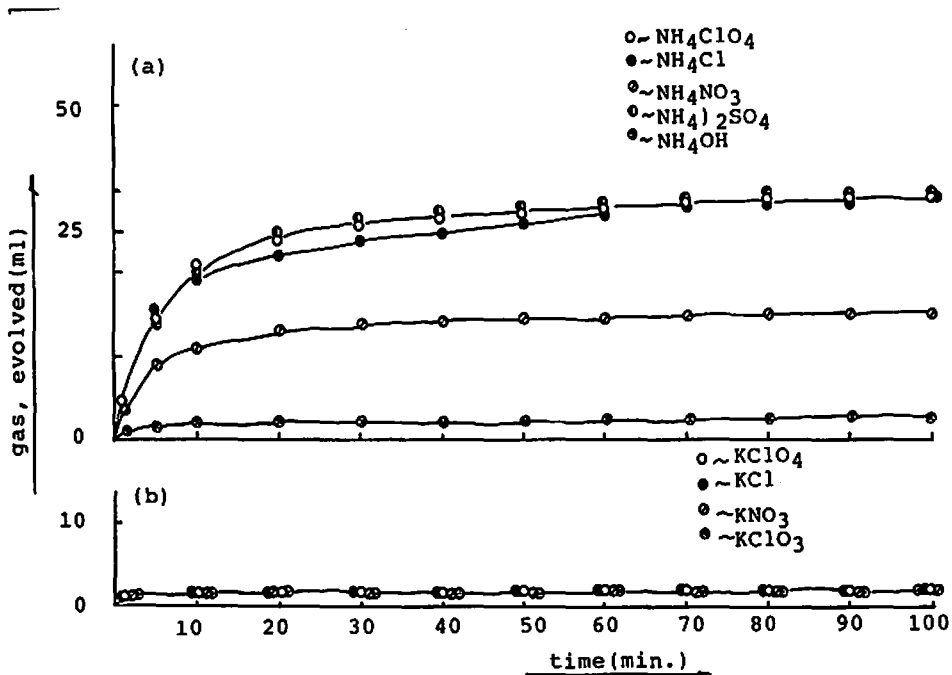


Fig. 5 Gas evolution curves of (a) ammonium salt-Mg-water and (b) potassium salt-Mg-water (temp=30°C, Mg=50mg, water=50ml, mol ratio of salts to Mg=1 : 1)

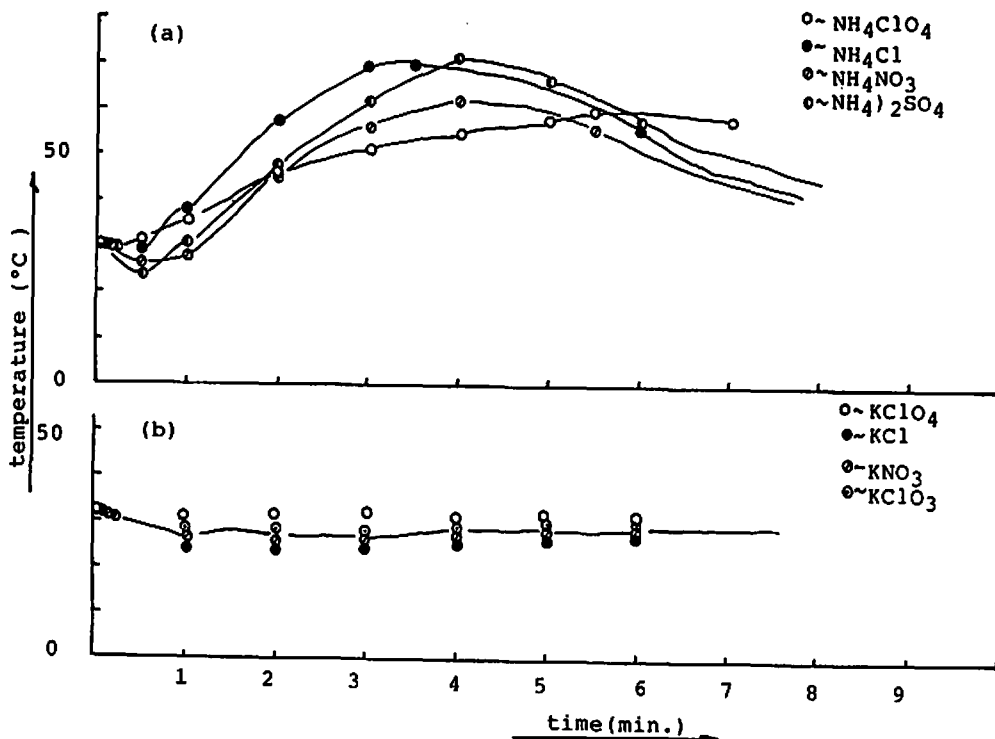


Fig. 6 Temperature vs. time; (a) ammonium salt-Mg-water and (b) potassium salt-Mg-water (initial temp=30°C, mol ratio=1 : 1 : 10)

空気中の水分で発熱しながら水素が発生する可能性は 十分にある。Fig. 6 に過安などのアンモニウム塩や

カリウム塩とマグネシウムの混合物に水を10倍モル注入して系の温度上昇を測定した結果を示す。カリウム塩とアンモニア水は3.2の結果と一致して温度上昇は認められない。アンモニウム塩は30℃ぐらいの温度上昇が認められた。温度上昇の値自体は試料の量によって変わり、本実験の場合マグネシウムが50mgと極少量で著しい温度上昇は見られなかったが、マグネシウムが多量で湿状態であれば上述の反応による温度上昇は大きくなり、自然発火の危険性も十分に考えられる。

4. 結 論

過安・マグネシウム・水の混合系の反応について次のような結論が得られた。

- (1) マグネシウム・水系では水素がわずかだが発生する。過安・マグネシウム・水系は水素とアンモニアガスが発生し、水素は理論量の半分しか発生しない。固体生成物として、溶液中から過塩素酸マグネシウムが、沈殿物中には水酸化マグネシウムが認められた。
- (2) 過安・マグネシウム・水系では、加える水の量が少ないほどガスの発生量が多くなり、モル比で10倍量の水を加えるとはほぼ理論量のガスが発生した。また、そのときに温度上昇が認められた。
- (3) 過安以外のアンモニウム塩やカリウム塩などについてもガス発生の実験を行った。強酸と強塩基からなるカリウム塩やアンモニア水ではガスはほとんど

発生せず、強酸と弱塩基からなるアンモニウム塩はガス発生が過安と同じように認められた。このことより、強酸と弱塩基からなるアンモニウム塩が溶液中で加水解離して弱酸性を示すことでマグネシウムが溶解し水素とアンモニアガスが発生すると結論した。

本実験を行うにあたり、九州産業大学総合機器センターの機器を利用しました。また、長田英世九州工業大学名誉教授に有益な助言を頂きました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) 日本化学会編,「化学便覧応用編」, P. 1473 (1986), 丸善
- 2) J. A. Conkling, "Chemistry of Pyrotechnics", p. 61 (1985), Marcel Dekker, Inc.
- 3) 朝日新聞夕刊1990年6月29日(東京版)
- 4) 化学大辞典編集委員会編,「化学大辞典3」, p. 342 (1972), 共立出版
- 5) ユーリック・レヴィ,「腐食反応とその制御」, p. 111 (1989), 産業図書
- 6) 分析化学研究会編,「定量分析」, p145 (1991), 広川書店
- 7) 分析化学研究会編,「分析化学の理論と計算」, p. 32 (1972), 広川書店

An investigation of ammonium perchlorate–magnesium–water system

by Toshiyuki NAGAISHI*, Tomokazu SUGA*, Hidetsugu NAKAMURA**
Shuji HATANAKA***and Akira MIYAHARA ***

The reaction mechanism of ammonium perchlorate–magnesium–water system has been investigated. Both hydrogen and ammonia gases were recognized as gaseous products and magnesium perchlorate and magnesium hydroxide as solid products.

On the other hand, magnesium is not dissolved and hydrogen gas does not evolve both in potassium salt–magnesium–water system and in aqueous ammonia–magnesium system.

It is concluded that the hydrolysis of an ammonium salt such as ammonium perchlorate is responsible for the gas evolution; that is, the solution of an ammonium salt becomes a weak acid for hydrolysis and magnesium is dissolved well to produce hydrogen gas.

(*Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, 2-3-1, Matsuka-dai,
Higashi-ku, Fukuoka 813, Japan

**Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1, Sensui-cho,
Tobata-ku, Kitakyushu 804, Japan

***Japan Pyrotechnic Association, 18-17, Kichijyo, Ishimakinisikawa-cho,
Toyohashi 441-11, Japan)