

硝安の性状に関する研究 (第二報)*

硝安の温度による体積変化

(昭和26年1月10日受理)

山本祐徳・沢田継男

(東京大学工学部火薬学教室)

摘 要

硝酸アンモニウムに種々の物質を混入し、これを加熱し或は高温から冷却し、その過程における体積の異常変化を観測した。これらの異常変化はまづもって硝安の転移点に起るものであるが、また添加物質により特異の現象が示される。

- (1) 硝酸カリウムが10%前後入ると80°C以下では体積の異常変化が消失する。
- (2) これはKの効果らしくKClO₄, KCl, K₂SO₄などにもその傾向が認められる。
- (3) NaNO₃, NaClが入ると共融点が120°C以下に降る。但し低温での体積異常変化は無くなる。
- (4) Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, AgNO₃, Pb(NO₃)₂, K₂SO₄或はKMnO₄などの混入によりⅡ→Ⅰ転移に引きつづき、時にはそれ以前に反動的に体積の異常変化がおきる。(NH₄)₂SO₄はもつと早くこの傾向を示す。然しKのないものではⅣ→Ⅲ転移は消えぬ。
- (5) Al, TNT, DNNまたはでんぷんなどの混入も反動的異常変化を早める。
- (6) 反動的に体積の異常膨脹を起し易くする物質は鋭感剤として役立つであらう。

1. 緒 言

われわれはさきに第一報において硝安の単体並にそれと他の物質との固溶体又は混合物について、潜熱の鋭敏検知により転移点を観測した結果を述べた。そこに或る試料では転移点の消失、または著しい移行を認めたが、これらを体積の異常変化によつて検討することを試みた。実験は基本的な方法に依つたが、種々の物質の添加により硝安の固有の転移点における体積の異常変化を消失し、或は比較的低温にて硝安の反応性を増進するのを認めた。

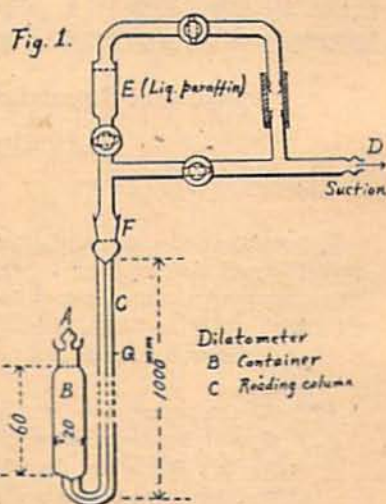
2. 実験装置と実験方法

試料の体積変化を図1に示すようなガラス製の膨脹計で測る。Bは径約2cm、長約6cmの円筒で内容積約18.5ccあり、この中に試料10g前後を採つてほぼ一杯にし、すり合せの蓋Aを閉める。Bにつながる測定管Cは内径約2mm、長さ約1mとし、図においてGの辺に原点をとり水銀で1mm目毎の体積を測り補正表をつくる。

* 本誌第10巻第4号において著者らは硝安の転移点の移行について報告した。それをこの首題の第一報とし、本報告をそれに続く第二報とする。

Bに試料を入れ蓋Aを閉めると、Eの両側コックを閉じてDから排気を行い、B及びC内を0.1mmHg程度に減圧する。そこでDへのコックをし

図 1



め、Eに入れておいた流動パラフィンをおろしてB内の空積と測定管のG辺までに充たす(水銀は80°C位で硝安と反応するので本実験には使えない)。Bに残った空気は上部に集るが、再びEの両側のコック

を閉じて D から排気すればこれが除かれる。

試料と流動パラフィンを入れた膨脹計を A が没するまで加熱油浴内にひたす。浴温は PTR の標準水銀寒暑計で補正した 1° 目盛が 5 mm のアルコール寒暑計ではかる。浴温を 0.1~0.5°/分 の速さで上昇せしめつつ温度と測定管のパラフィン柱の動きを観測する。殆ど等速で上昇するパラフィン柱は、例えば硝安の IV→III 転移点を通る際には急に上昇の速さを増し、或は III→II 転移点に至れば急速な降下を示すであろう。パラフィン柱の動きはいくらかの時間遅れを保つて試料の体積変化に対応する。

3. 単体塩類についての実験結果

試作膨脹計の性能を検査するために化学純硝酸アンモニウム及び化学純硝酸カリウムについて実験した。

3.1 NH_4NO_3 試料は化学純品を飽和水溶液とし、それを 34° から冷して結晶を析出せしめたもので、第一報の B1 に相当する。採取量 9.7285 g 温度の上昇及び下降とその経過に依する測定管上の読みとの関係を示すと図 2 のようになる。その加熱過程では次の事柄が観察される。ガラス並に流動パラフィンの膨脹及びパラフィン柱の高さの夫々について温度修正を行っていないが、比体積変化の値の相互関係は正常と見られる。また体積異常変化の温度は転移温度によく対

応しているから、この膨脹計はこの温度範囲では定性的に使えるものと認められる。

体積異常変化	b-d	e-f	g-h
増加→, 減少←	+	-	+
修正温度 °C	35-39	85-88	126-135
相の変化	IV→III	III→II	II→I
パラフィン柱の動き mm	79	22	62
100 mm の体積 cc	0.2972	0.2720	0.2981
体積変化量 cc	0.235	0.0598	0.172
比体積変化 cc/g	+0.0241	-0.0062	+0.0177

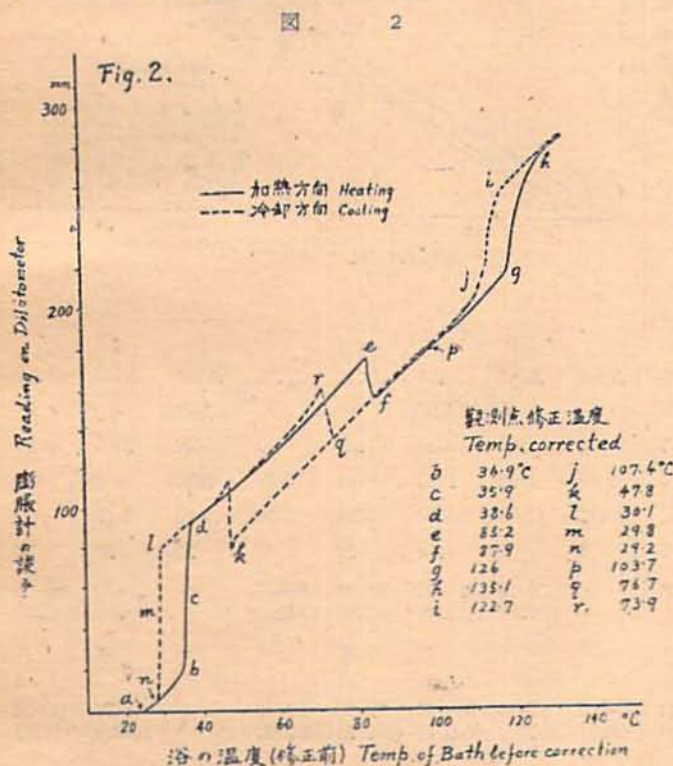
冷却過程では I→II に相当する収縮 i-j は g-h に併行して 7° ほど低温にずれて現れる。その後著しく降つて II→III の体積増加が 50° のときに認められ、ついで III→IV に当る収縮 l-n (30-29°) が従う。第一報の実験 (4), (5), (7), (11) 及び (15) の何れにおいても、冷却過程に III→IV 転移に当るものを知し得なかつたので、45~49° に現れた変化を II→IV 転移としたが、これは誤った判断であつたのかもしれない。ともかくこの冷却過程では β , d 及び a の諸点で加熱過程と温度及び体積が全く一致しているから、この程度の加熱処理では硝安は永久歪を生ぜず、また流動パラフィンと反応することもないと云えよう。

なお 104° 辺 (p) まで加熱した後の冷却では II→III に相当する体積増加が 75° 辺 (q-r) に出で、III→IV はさきの l-n と全く一致する。これは第一報の実験 (3) や (10) に対応するものである。そして体積の急変を起す温度は違つても変化量には差がないことが知られる。

3.2 KNO_3 第一報 71 実験 (16) で硝安に硝酸カリウムを熔しこむと、IV→III 及び III→II 転移が現れなかつたから、一応 KNO_3 のみを検討する。化学純品 18.8354 g を採取。

約 25° から徐々に加熱するとパラフィン柱は等速で上昇していくが、129° で異常急昇をはじめ 135° でおちつく。その急昇の高さは約 21 mm これを 140° から冷すと 125-119° に急な収縮が起り、パラフィン柱は 22 mm 降る。その後の冷却は等速で行われるから、体積変化の温度に対する勾配は加熱の場合より僅かに急である。従て常温に帰つた後のパラフィン柱は出発の時より約 10 mm 低くなる。

125-119° における収縮は時に過収縮を起す (但しすぐ再び膨脹して常態に復する) ことがある。この温度は大



	A1.1	A1.2	A1.3	A1.4	A1.5	A2.1	A2.2	A2.3	A3.2	A3.3
体積急変温度 °Cと	途 中 変 化 { 112-118 + (0.02) }	-114- + (0.01)	×	×	×	×	×	×	105 r	104 r
	II → I (+) { 126-133 (0.01) }	123-132 (0.02)	127-132 (0.014)	127-133 (0.015)	127-132 (0.017)	123-134 (0.022)	125-131 (0.02)	124-131 (0.02)	-	124 r
融 解	156	154	157	160	166	144	149	156		
冷 却 開 始 °C	158	162	160	165	167	155	150	160		
体積急変温度 °Cと	凝 固	151	145	150	153	143	147	153		
	I → II (-) { 124-117 (0.004) }	124-114 (0.01)	123-116 (0.011)	128-115 (0.014)	121-116 (0.017)	120-112 (0.02)	120-111 (0.024)	120-111 (0.024)		
	II → III (+) { 87-86 l }	86-85 l	80 (0.007)	83-81 (0.005)	69 (0.01)	82-80 (0.01)	79-78 (0.011)	75-72 (0.012)		
	途 中 変 化 { 86-80 - (0.02) }	85-82 - (0.006)	×	×	×	108-105 - (0.013)	×	×		
	III → IV (-) { ×	×	×	×	12-15 (0.026)	×	21-20 (0.034)	25-24 (0.034)		

表 1 (その2)

試料記号	A4.1	A4.2	A4.3	A5	A6	A7		A8		A9		
混入物質	KCl	⋄	⋄	NaNO ₃	NaCl	Ba(NO ₃) ₂		Sr(NO ₃) ₂		AgNO ₃		
混入量 %	10	2.5	1.0	20	10	16.31		13.2		10.61		
(mol%)	10.74	2.68	1.74	18.83	13.7	5.0		5.0		5.0		
試料量 .g	16.78	14.55	12.47	14.68	14.81	14.39		16.35		15.35		
実験順序	-	-	-	-	-	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	
加熱開始 °C	17	18	18	7	6	25	r.t	25	r.t	25	r.t	
体積急変温度 °Cと	{ Ⅲ→Ⅳ { (+) { 途 中 { Ⅲ→Ⅱ { (-) { 途 中 { Ⅱ→Ⅰ { (+) { 融 解 {	×	×	34-40 (0.013)	37-44 (0.03)	37-44 (0.03)	34-38 (0.03)	34-39 (0.03)	35-40 (0.034)	35-40 (0.034)	36-41 (0.03)	36-40 (0.03)
		×	×	×	×	54-68 + (0.01)	×	×	×	×	×	×
		×	97-101 (0.008)	91-94 (0.006)	85-86 (0.006)	86-88 (0.005)	85-87 (0.009)	85-87 (0.009)	85-88 (0.011)	85-88 (0.011)	85-88 (0.009)	85-88 (0.009)
		88-99 + (0.009)	×	×	×	×	×	×	×	×	×	99-106 + (0.013)
		110-117 (0.034)	116-126 (0.045)	107-127 (0.016)	×	×	125-132 (0.01)	125-132 (0.017)	126-133 (0.013)	126-133 (0.016)	-	125 r
129	-	162	118	110	-	138 r	-	140 r	-	-		
冷却開始 °C	140	131	140	124	118	135		133		94		
体積急変温度 °Cと	{ 凝 固 Ⅰ→Ⅱ { (-) { Ⅱ→Ⅲ { (+) { 途 中 { Ⅲ→Ⅳ { (-) {	127	-	-	109	102	-		-		-	
		108-107 (0.011)	115-107 (0.021)	116-107 (0.016)	×	×	124-119 (0.008)	124-119 (0.013)		-		
		83-82 l	74 l	46-45 (0.01)	76-74 (0.01)	79-77 (0.007)	79-77 (0.013)	79-77 (0.014)		81-78 (0.012)		
		82-76 - (0.016)	74-70 - (0.013)	×	×	37-35 - (0.003)	×	×		×		
		×	×	22-21 (0.028)	27-21 (0.03)	29-21 (0.02)	30-27 (0.027)	29-24 (0.034)		27-24 (0.031)		

表 1 (その3)

試料記号	A10	A11.1	A11.2	A12.1	A12.2	A13
混入物質	Pb(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	?	Al	Al	TNT
混入量 %	20.67	20	10	22.4	10	20
(mol%)	5.0	12.19	6.06	-	-	-
試料量 g	15.98	13.99	-	14.44	14.93	12.16
実験順序	(1)	(2)	-	(1)	(2)	(1)
加熱開始°C	25	r.t	9	10	r.t	13
体積急変温度 °Cとg	IV→II { 36-41 (+) (0.015)	36-40 (0.015)	39-45 (0.029)	38-42 (0.03)	36-40 (0.024)	36-40 (0.024)
途 中 {	×	×	68 r	76 r	52 +l	53 +l
急 変 {	86-89 (0.005)	86-89 (0.005)	-	84-86 (0.006)	85-88 (0.006)	87-91 (0.008)
途 中 {	-	×	-	-	×	-
急 変 {	-	126 r	-	-	123 r	-
冷却開始°C	94	70	-	96	98	95
体積急変温度 °Cとg	II→II { 81-79 (+) (0.006)	-	-	81-79 (0.007)	×	71-68 (0.002)
途 中 {	×	-	-	×	46-44 (-0.01)	[75-72] (0.006)
急 変 {	28-24 (0.014)	28-25 (0.016)	-	30-25 (0.017)	×	27-23 (0.021)

表 1 (その4)

試料記号	B1.1	B1.2	B2	B3	B4	B5
混入物質	DNN	DNN 融混	DNN:TNT	でんぶん	KNO ₃	KMnO ₄
混入量 %	5.5	5.5	5.0:4.9	5.0	2.5	9.87
(mol%)	-	-	-	-	-	5.0
試料量 g	9.75	16.09	9.17	12.43	13.82	13.03
実験順序	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
加熱開始°C	13	r.t	7	r.t	7	r.t
体積急変温度 °Cとg	IV→II { 48-54 (+) (0.02)	36-42 (0.02)	37-42 (0.027)	36-42 (0.027)	35-39 (0.02)	36-40 (0.02)
途 中 {	×	×	×	×	[65-68] (0.002)	[65-68] (0.002)
急 変 {	85-88 (0.008)	86-89 (0.008)	85-90 (0.008)	85-88 (0.008)	86-89 (0.008)	86-90 (0.008)
途 中 {	×	×	×	100 r	×	116 r
急 変 {	-	126 r	-	-	126-134 (0.008)	125-132 (0.008)
融 解 {	-	-	-	-	140 r	125-134 (0.017)
冷却開始°C	95	95	96	137	140	165
体積急変温度 °Cとg	凝固 {	-	-	-	-	158
急 変 {	I→II {	-	-	-	122-115 (0.008)	124-118 (0.017)
途 中 {	81-77 (0.008)	81-78 (0.008)	80-77 (0.008)	47-46 (0.008)	85-82 (0.010)	58 (0.01)
急 変 {	×	×	×	×	×	×
融 解 {	27-25 (0.023)	31-26 (0.027)	30-27 (0.022)	27-18 (0.022)	26-25 (0.020)	17 (0.02)

6. 考 察

A1. KNO_3 の混入量 13.6% 及び 10% の A1.1 と A1.2 とでは、加熱過程において $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ の体積変化（増加）も $\text{III} \rightarrow \text{II}$ の変化（減少）も現れず、その代り $\text{II} \rightarrow \text{I}$ 変化（+）のすぐ前 $110 \sim 118^\circ$ に体積増加（a）が先行する。その冷却に当つては $\text{I} \rightarrow \text{II}$ 変化（-）の後に程経て 86° 辺に $\text{II} \rightarrow \text{III}$ 変化（+）が僅に現れ、直に体積減少（b）がつづく。そして約 5° まで冷却するも $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ に当る変化（-）は見えない。ここに（a）及び（b）の変化は硝酸カリウムの転移の影響と推察される。

第一報実験（16）において KNO_3 10% の試料が 113.8° で $\text{II} \rightarrow \text{I}$ 、 98.8° で $\text{I} \rightarrow \text{II}$ の転移を行うものと観察した。これらの温度は今述べた（a）及び（b）ととりちがえて誤った判断を下したようだが、 $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ 及び $\text{III} \rightarrow \text{II}$ の消失は確からしい。またこれら試料の体積変化量は硝安単体のときよりも少い。

KNO_3 7.5 及び 5% の A1.3 及び A1.4 では $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ はかくれたが $\text{III} \rightarrow \text{II}$ 変化は現れる。そして KNO_3 が 2.5% に減つた A1.5 では $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ も出現し、 KNO_3 混入量の減少とともにその効果の次第に少くなる傾向を明示している。

融点は KNO_3 10% が最低で両側に上つている。

A2 KClO_4 が 4.33% の A2.1 では冷却における $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ の体積異常変化（-）が消える。そして $\text{I} \rightarrow \text{II}$ 転移の辺での体積収縮は 2 段に行われている。 KClO_4 には転移点もなく、また融解も起さぬが、これの添加は硝安との共融点を下げるのには KNO_3 よりも大きく影響するようである。

KClO_4 2.5% 及び 1% を含有する A2.2 及び A2.3 では共融点を下げる傾向は A1.5 より大きいようだが、体積変化についてもこれと同様に経過する。

A3 K_2SO_4 が添加されると NH_4NO_3 と復分解を起すためか、一般に比較的低い温度で著しい体積の増大を示す。

A3.1 (5.44%) では $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ の変化を認めず、 $\text{III} \rightarrow \text{II}$ に相当する 94° 辺から次第に体積増大の一路を辿る。A3.2 (2.8%) 及び A3.3 (1.09%) では $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ の変化（+）も $\text{III} \rightarrow \text{II}$ の変化（-）も共に現れるが、前者では 105° 辺から急に、後者では $104 \sim 124^\circ$ では緩やかにそしてその後に急速に何れも反動的な体積の異常増加を示す。

硝安の転移点を消すには K イオンが影響し、融解や反応性への作用には陰イオンが与るらしく、 $\text{NO}_3 < \text{ClO}_4 < \text{SO}_4$ の関係が察せられる。

A4 KCl 10% の A4.1 は加熱方向に $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ 並に $\text{III} \rightarrow \text{II}$ の体積変化を現さず、 90° 辺と 110° 辺（ $\text{II} \rightarrow$

I ）とて 2 段に体積の異常増大を示す。この傾向及び冷却過程の変化も A1.1 及び A1.2 に似ているが、融点降下が著しく約 129° で融解する。

A4.2 (2.5%) も A4.1 に類するが、A4.3 (1%) では KCl の効果がよく現れない。

A5 NaNO_3 20% の添加では $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ 及び $\text{III} \rightarrow \text{II}$ の体積変化は硝安の転移点で行われるが、著しい現象は $\text{II} \rightarrow \text{I}$ 転移の前に融解することである。

A6 NaCl 10% 添加のものは $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ の体積変化（+）に引きつづき $54 \sim 68^\circ$ にいまだ一度異常変化（+）が現れ（第一報 72 でも認めた）、冷却過程にも $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ 変化（-）の前に $37 \sim 34^\circ$ で体積の急縮が示される。これに類似の現象は KCl にも見えるから Cl の効果であろうと推察する。なおこの試料も $\text{II} \rightarrow \text{I}$ 転移に先立つて融解する。

A7 及び A8 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を夫々 5 mol% 含むものは 140° 辺で融解と殆ど同時に反動的に異常変化（+）を示す。

A9 及び A10 AgNO_3 及び $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ を夫々 5 mol% 含んだ試料では $\text{II} \rightarrow \text{I}$ 転移と殆ど同時に反動的異常変化（+）を示し、分解に移るらしい。この傾向は後者の方が著しい。

A11 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 20% 混入のものでは $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ 変化の後に約 70° で体積の異常増大に入る。

A12 融かした硝安に Al 粉末を加えた試料は $\text{II} \rightarrow \text{I}$ の前で反動的異常変化を示す。Hg は 80° で Zn は 110° で夫々硝安と急に相反するが、Al の作用もこれらに類するものか。なお加熱過程で $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ 変化（+）の後 $51 \sim 55^\circ$ でも僅かに体積変化（+）を示す（第一報 73 でも認めた）。

特に Al 10% 入のもの（A12.2）では約 100° からの冷却過程で $\text{II} \rightarrow \text{III}$ の変化（+）を認めず、それと $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ とを 45° 辺の体積急縮でおきかえている。これを $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ 転移とする。この現象は第一報の 73 にも認められたから、A12.1 (22.4%) でももつと高温から冷却すれば現れたであろう。

A13 TNT 20% を混入した試料も $\text{II} \rightarrow \text{I}$ の変化のまえに 115° 辺で反動的異常変化を与える。加熱及び冷却の途中何れも $\text{III} \rightarrow \text{II}$ の前に TNT の融解効果が認められることは、第一報 75 と同様である。

B1 及び B2 常温の硝安に DNN 及び DNN と TNT を混合したもの $\text{II} \rightarrow \text{I}$ の転移と同時にその前に反動的な体積急増をする。転移点は第一報 82 及び 83 に対応する。

B3 でんぷん混入 (5%) の試料も反動的体積急増を与えるが、それは $\text{II} \rightarrow \text{I}$ の後で融解の前に位する。転移点は第一報 81 とよく対応する。

B4 KNO_3 (2.5%) をただ混ぜたのみのものの経

過は A1.5 におけると大差がない。

B5 KMnO_4 を融けた NH_4NO_3 に加えるのは危
いから混合物で扱う。Ⅲ→Ⅱ の変化 (+) が止めどな
く進行する形勢を示す。100° から冷すと Ⅲ→Ⅳ 変化
が現れず (K の効果)、常温復帰後の体積ははじめの
より著しく大である。

7. 総 括

われわれはさきに硝安に硝酸カリウムを共融して
Ⅳ→Ⅲ 及び Ⅲ→Ⅱ の転移が消失するのを認めたが、
ここに KNO_3 10% 前後の混入によれば 80° 以下で
は体積の異常変化の生じないことを確めた。しかもこ
の現象は KCl よつても明らかに現れた。また確認実
験を行わなかったが KClO_4 , K_2SO_4 , KMnO_4 などの
K 化合物内にもその傾向は見受けられる。なお硝安

の転移点の移行に金属アルミニウムが特異の効果を与
えるのは注目すべきである。

DNN, TNT など硝安爆薬の鋭感劑が、硝安の融点
よりも遙か低温度においてこれと反動的に作用するこ
とは一応うなづかれるが、種々の塩類が類似の効果
を与えるらしいことを知った。すなわち $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Sr
 $(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 , KMnO_4 及
び $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ なども多かれ少なかれ鋭感劑の効果
を持つようである。また NaNO_3 や NaCl が混入され
ると共融点が 120° 以下に降ることも、同様の観点か
ら興味を覚える。

本研究の経費の多くは課題「混合爆薬の研究」に下
附せられた文部省科学研究費に負うものである。記し
て深厚なる感謝を捧げる。

Studies on Behaviours of Ammonium Nitrate. (II).

Volume Change of Ammonium Nitrate related to Temperature.

By Sukenori Yamamoto and Tsugio Sawada.

When ammonium nitrate mixed with other substance is heated or cooled smoothly,
it takes place steep changes of volume here and there. The sudden volume change,
at first, depends upon transition points of ammonium nitrate itself, but special
phenomena appear in accordance with substances added.

(1) When potassium nitrate is added about 10%, there vanish sudden changes of
volume below 80°C.

(2) It seems that the vanishing effect is due to the presence of K-ions and there
are same signs with KClO_4 , KCl , K_2SO_4 and etc.

(3) The eutectic points of NH_4NO_3 - NaNO_3 (20%) and NH_4NO_3 - NaCl (10%) are
shown below 120°C. But the steep changes of volume disappear.

(4) NH_4NO_3 mixed with $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 or KMnO_4
respectively begins steep change of volume following after Ⅲ→Ⅱ transition or some-
times more early. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ shows this tendency at about 70°C.

(5) Aluminum powder, trinitrotoluene, dinitronaphthalene, and starch also make
early the reactive changes of volume.

(6) The substances which result in ammonium nitrate the reactive change may
serve as sensitizers of explosives.

(Laboratory of Explosives, University of Tokyo.)