

## 過塩素酸アンモニウムの熱分解反応 (第3報)

原 泰毅, 藤沢俊彦, 大竹克美, 長田英世\*

過塩素酸アンモニウム (過安) および過安昇華物の熱反応性を示差熱分析, X線回折, ESR, ガス分析等の方法を用いて検討し, さらに過安の分解によつて生成する過塩素酸, 硝酸等の自触分解促進効果を考察して次のような結論を得た。

(1) 過安は加熱により  $\alpha$  軸方向に膨張し, また結晶構造は正規構造に近づき,  $240^{\circ}\text{C}$  で転移を経過した後, 昇華をともないながら第一段の発熱分解に移る。

(2) 過安と過安昇華物とは結晶構造には著しい相違は認められず, 過安昇華物は結晶構造の相違よりむしろその付着酸の自触反応により純過安より低温分解が促進される。

(3) 過安の熱分解反応は低温分解, 高温分解ともに荷電の移動によるラジカル生成反応が含まれると同時に, アンモニア-過塩素酸系の酸化還元反応により各種の窒素酸化物が生成する。結局次のような電子移動による酸化還元反応が考えられる。



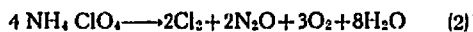
(4) 生成酸のうち過塩素酸, 硝酸は過安の分解を促進するが, 塩酸, 亜硝酸にはこの効果は認められない。

(5) 硝酸アンモニウムも過安の分解を促進する。

## 1. 緒 言

過塩素酸アンモニウム (以下過安) は固体ロケット推進剤の酸化剤として広く使用されているため, 近年この過安に関する論文は数多く, その低温分解, 高温分解, 昇華, あるいは触媒添加の効果等について, いろいろな考察がなされ, またこれを集約したものも相当数にのぼる。<sup>1)</sup>

一般に過安は  $240^{\circ}\text{C}$  付近における斜方晶系から立方晶系への転移後, 昇華と低温分解 ( $300^{\circ}\text{C}$  以下) が並行して起り, 続いて高温分解 ( $300^{\circ}\text{C}$  以上) に移ると考えられており, 昇華として Bircumshaw,<sup>2)</sup> Galway<sup>3)</sup> 等は (1) 式で表わされる解離的昇華を, また低温分解, 高温分解に対しては Dodé<sup>4), 5)</sup> がそれぞれ (2), (3) 式を挙げている。



また Bircumshaw と Newman<sup>6)</sup> は過安の分解は (a)  $\text{ClO}_4^{-}$  から  $\text{NH}_4^{+}$  への電子移動に基づく低温反応。

(b)  $\text{NH}_4^{+}$  から  $\text{ClO}_4^{-}$  へのプロトン移動に基づく昇華。

(c)  $\text{Cl}-\text{O}$  結合の解裂による  $\text{ClO}_4^{-}$  の分解に基づく高温反応の過程を通るとしている。

しかし Galway と Jawbs<sup>7)</sup> は高温反応においてもプロトン移動による反応機構を提示している。すなわち  $\text{NH}_4^{+}$  から  $\text{ClO}_4^{-}$  へのプロトン移動が起り, 生成した  $\text{NH}_3$  と  $\text{HClO}_4$  が気相中に蒸発し,  $\text{HClO}_4$  の熱分解によつて生成したラジカルが  $\text{NH}_3$  を酸化するというのである。

本稿では前に示した機構を考慮しながら Fig. 1 の装置を用い (6) の部分で凝縮させて採取した過安昇華物の附着酸量, 分解生成ガス, 分解生成液, 分解残渣の分析を行なった結果, 過安の分解機構ならびに分解におよぼす生成酸の影響と結晶構造の影響について若干の知見を得たので報告する。

## 2. 実 験

## 2-1 試 料

(1) 過安: 市販の試薬一級を蒸留水から三回再結晶し, 乾燥後 250 メッシュ以下の粒度に粉砕したものを使用した。

(2) 過安昇華物: 過安約 1 g を入れた磁製ボートを石

昭和46年4月2日受理

\* 九州工業大学工業化学科 北九州市戸畑区松木町

英管内に挿入し、アスピレーターで管内を常に 30mm Hg に保ちながら昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $450^{\circ}\text{C}$  まで加熱した際(6)の管壁 (Fig. 1 の斜線部分) に附着した昇華物を試料とした。

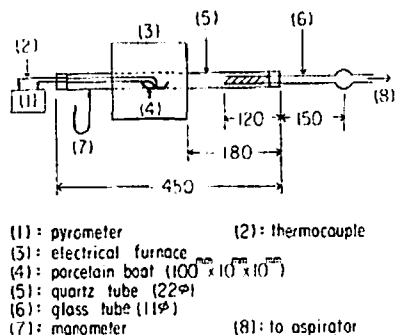


Fig. 1 Apparatus for collection of products on heating of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

(3)分解生成液: (2)と同様に圧力 100mmHg で過安約 1 g を昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $450^{\circ}\text{C}$  まで加熱した際、ガラス管の球状部分に凝縮した生成液を試料とした。

(4)酸: 添加剤として用いた酸を次に上げる。

過塩素酸: 60%市販一級試薬, 硝酸: 60%市販一級試薬, 塩酸: 35%市販一級試薬, 亜硝酸水: 市販一級試薬。また添加方法は 1ml ピペットで一定量採取して、100mg の過安に添加した。

## 2-2 示差熱天秤

長計量器製自動微分示差熱天秤 TRDA<sub>1</sub>-L型を使用し、昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で空気中で測定した。試料容器は内径 10.4mm、深さ 4.25mm の皿型白金容器を用いた。

また添加酸の効果を検討する場合は、皿型容器では添加酸が蒸発しやすいので、内径 6 mm、高さ 60mm の石英製円筒型の試料容器に保護管を付した熱電対を挿入して測定した。

## 2-3 加熱 X 線分析

島津製作所製 VD-1 型ならびに加熱状態において測定できる加熱付加装置を使用した。過安および過安昇華物は高温においては膨張や昇華、分解反応によつて支持台から脱落する恐れがあり、この脱落を防ぎ、また標準物質として石英 ( $\alpha$ -quartz) のピーク位置よりディフラクトメータの補正もできるので、試料に重量比 50% の石英を混ぜ、粉末法で測定した。この際過安および過安昇華物と反応しないことを示差熱分析により確認した。

加熱条件は昇温速度  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で加熱し、X線操作中は一定温度に保ち、対陰極は銅、ニッケルフィルタ

ーを用い電圧 40KV、電流 20mA で測定した。

## 2-4 誘電率および電気伝導度

過安 400mg を成型圧  $50\text{kg}/\text{cm}^2$  で直径 13mm、厚さ約 1.16mm のペレットにしたものを試料とし、誘電率は安藤電気製広帯域誘電体損測定器 TR-1C 型を用い、ブリッジ法により容量変化を測定した。

電気伝導度は同様なペレットに 1 ボルトの電圧をかけ、その時の電流を東亜電波製 PM-18C 型マイクロアンペアメーターにより読みとり、それから伝導度を求めた。なお実験に際して両者が並行して測定できるよう両回路を切換えられるようにし、交互に測定した。また昇温速度は  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で行なつた。

## 2-5 分解生成物の分析

反応管を閉じておき、昇温にともない一定時間ずつヘリウムガスを流すことにより分解生成ガスを各分析装置に送った。

酸素、窒素、亜酸化窒素は島津製ガスクロマトグラフ GC-1C 型および試料加熱付加装置を用いた。充填剤は MS-5A を用いて酸素と窒素を分離定量し、亜酸化窒素の分析にはシリカゲルを用いた。

アンモニアはネスラー試薬により、塩素イオンは硝酸銀溶液により定性確認し、二酸化窒素はグリース試薬を用いて発色させ、一酸化窒素は硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液で酸化して二酸化窒素とした後グリース試薬で発色させ、波長  $520\text{m}\mu$  における吸光度を島津製分光光度計 QV-50 型で測定して定量した。

硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) は浜口、黒田、遠藤等の方法<sup>7)</sup>により、 $\text{ClO}_4^-$  はメチレンブルー法<sup>8)</sup>により分光分析で定量した。

## 2-6 電子スピン共鳴

日本電子製 JES-ME1X 型装置で、試料管に試料 100mg を入れ、昇温  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で加熱し所定の温度で液体窒素で急冷し、そのまま液体窒素温度で測定した。

## 3. 結果および考察

### 3-1 過安の熱履歴の影響

過安の熱分解は一般に低温分解 ( $300^{\circ}\text{C}$  以下) と高温分解 ( $300^{\circ}\text{C}$  以上) とに区別されており、高温分解領域では低温分解生成物間の均一反応と、低温分解生成物と残渣過安との不均一反応が考えられる。

まず Fig. 2 に過安および過安昇華物の示差熱分析、重量変化を示す。過安は  $240^{\circ}\text{C}$  附近の転移終了後徐々に発熱分解に入り、 $310^{\circ}\text{C}$  に低温分解の発熱が頂点に達する。その後  $330^{\circ}\text{C}$  附近から高温分解に入り  $380^{\circ}\text{C}$  附近で再び頂点に達する。一方、過安昇華物は転位前の  $220^{\circ}\text{C}$  附近から発熱ピークが現われ、それに従つて重量も減少している。過安と比較すると、低温分解温度は低下しているが、高温分解温度にはほとんど変化

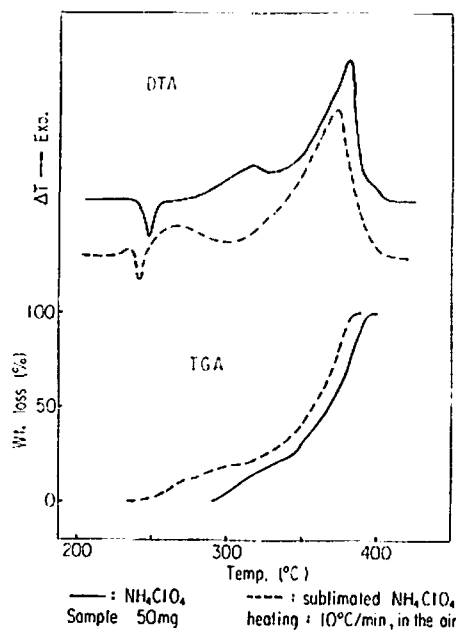


Fig. 2 DTA, TGA curves of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  and sublimated  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

が認められない。

また水溶液の PH 測定により、過安 (120mg/30ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) は 4.75, 過安昇華物 (120mg/30ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) は 3.80 で昇華物の方が酸性度に富んでおり、昇華物はその採取位置から考え、過安の分解生成酸を含んでいると思われ、その酸が低温分解促進に効果があると考えら

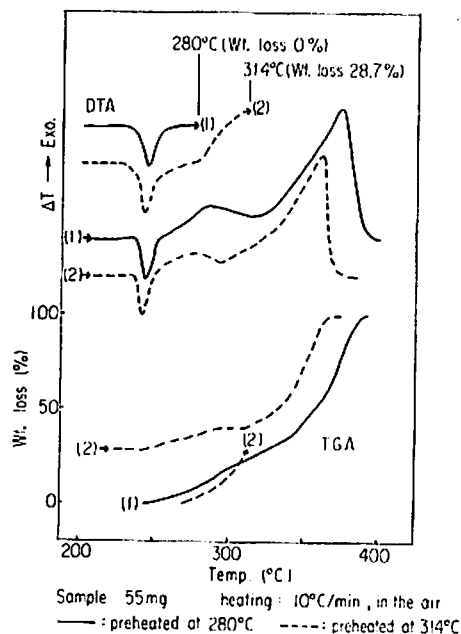


Fig. 3 DTA, TGA curves of preheated  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

れる。

次に過安を転移終了直後 (280°C) まで加熱した後、デシケーター中で常温まで冷却し、続いて再び示差熱分析、重量変化を測定して Fig. 3 に示した。転移終了直後までの予備加熱では重量減少は認められなかった。しかし再加熱によつて低温分解温度は低下しており、重量減少も転移途中から始まっている。これは筆者等<sup>9)</sup>が過安の結晶構造と分解速度について考察したように、最初の加熱、冷却によつて転移を経過させたため、結晶の歪、あるいは不整構造が除去され、そのために再加熱の場合には結晶不整部の是正へのエネルギー寄与が減少し、分解へのエネルギー寄与が増大したことなどが原因として考えられる。

次に過安を低温分解温度 (314°C) まで予備加熱した場合を Fig. 3 に併記した。予備加熱中の重量減少値は 28.7% であった。この場合も再加熱により低温分解温度は低下しており、転移前から発熱および重量減少が認められるが、これは前述した転移経過による結晶構造の正規化と、低温分解生成物の影響が考えられる。

以上の結果より過安の熱分解は転移を経過する際の結晶構造からの影響と分解生成物、特に生成酸の影響との両者が考えられる。

### 3-2 加熱による結晶構造の変化

結晶内に歪や面欠陥が存在すると X 線の回折線は大きな拡がりを示し、その拡がりに対して Hall<sup>10)</sup> は (4) 式を示した。

$$\frac{\beta_{\frac{1}{2}} \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\eta} + \frac{2\sigma}{E_{hkl}} \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (4)$$

ここで  $\theta$  は回折角,  $\beta_{\frac{1}{2}}$  はピークの半値巾,  $\lambda$  は特性 X 線の波長,  $\eta$  は有効結晶粒度,  $E_{hkl}$  は  $[hkl]$  方向のヤング率,  $\sigma$  は歪みの係数である。今  $\eta$ ,  $E_{hkl}$ ,  $\lambda$  (1,5418 Å) を一定と仮定すると  $\beta_{\frac{1}{2}} \cdot \cos \theta$  と  $\sin \theta$  のグラフの傾きから歪の係数  $\sigma$  を推察することができる。

Fig. 4 に過安および過安昇華物の加熱 X 線回折図より、この関係を図示した。過安、過安昇華物とも 15°C においては [011] 面に面歪が存在しており、全体として過安の方が直線の傾斜は大きく、不整の大きいことが認められる。100°C において結晶に乱れが生じているのは含有水分の蒸発および熱振動の影響と思われる。しかし 150°C になると 15°C で存在していた面の歪もなくなり、結晶は正規配列に近づき、過安よりも過安昇華物の方がその傾向が大きい。

転移前の 200°C では転移へ向かう原子の再配列の影響で結晶内に乱れが認められるが、転移後の 270°C では再び正規配列に近い構造となっており、過安および過安昇華物は高温領域ほど、その結晶構造は正規配列に近づくものと考えられる。

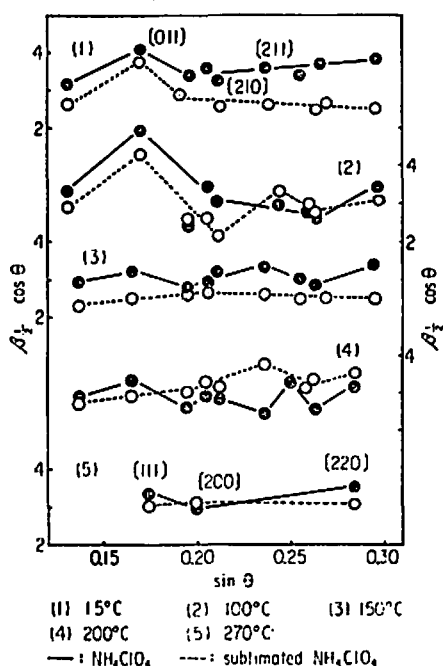


Fig. 4  $\beta_{1/2} \cos \theta$  vs  $\sin \theta$  at various temperature

次に転移前の斜方晶系について、その [011], [210], [211] 面の回折角から Bragg の式より面間隔  $d$  を求め、これらをミラー指数  $h, k, l$  と格子定数  $a, b, c$  との関係式 (5)<sup>11)</sup> に代入し、得られた連立方程式を解いて格子定数変化を求め Fig. 5 に示した。

$$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{1}{d^2} \quad (5)$$

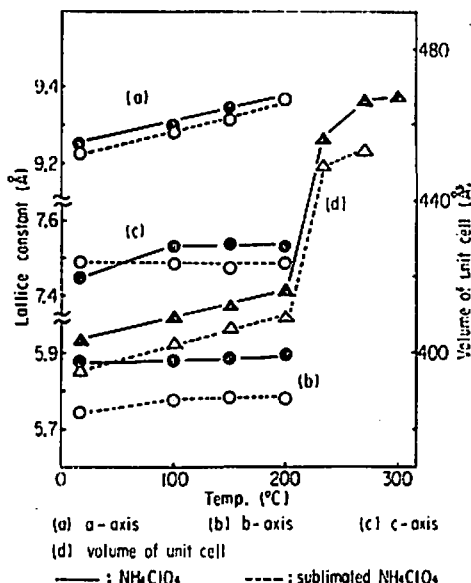


Fig. 5 Lattice constant and volume of unit cell at various temperature

格子定数についてはすでに Gottfried. Schusterius<sup>12)</sup> により、斜方晶系に対して、 $a_0=9,202\text{\AA}$ ,  $b_0=5,816\text{\AA}$ ,  $c_0=7,449\text{\AA}$ , また Brecken<sup>13)</sup>, Herrmann 等<sup>14)</sup> により立方晶系に対して  $a=7.63\text{\AA}$  であると報告されている。本実験においてはにおける過安の格子定数は  $a=9,246\text{\AA}$ ,  $b=5,876\text{\AA}$ ,  $c=7,449\text{\AA}$  でほぼ文献値と一致しており、また過安昇華物については  $a=9,226\text{\AA}$ ,  $b=5,740\text{\AA}$ ,  $c=7,484\text{\AA}$  で  $a$  軸,  $c$  軸に比べて  $b$  軸に変化が見られ、過安昇華物は過安より厚さの薄い斜方晶系であると考えらる。

温度変化に対しては  $b$  軸,  $c$  軸方向には変化しないが、 $a$  軸は温度とともに長くなる傾向を示しており、結晶は  $a$  軸方向に膨張している。

転移後の立方晶系については [111], [200], [220] の各面より前述の (5) 式を用いて格子定数を求めた結果、 $270^\circ\text{C}$  において、 $a=7,712\text{\AA}$ ,  $b=7,710\text{\AA}$ ,  $c=7,757\text{\AA}$  で立方晶系領域に入っていることが認められたが、 $c$  軸方向にわずかに伸びている。また過安昇華物は  $270^\circ\text{C}$  において、 $a=7,691\text{\AA}$ ,  $b=7,718\text{\AA}$ ,  $c=7,637\text{\AA}$  で  $c$  軸方向が縮まっているが立方晶系に入っている。

次に各温度における格子定数を乗じて求めた単位格子の体積変化を Fig. 5 に併記したが、加熱により  $a$  軸方向への結晶の膨張を伴ない体積は徐々に増加し、転移では急激な体積増加が認められた。また立方晶系では著しい体積増加はみられなかった。過安昇華物も同様な傾向を示すが、 $300^\circ\text{C}$  になると Fig. 2 に示したように分解が相当進行しており、X線回折図に過安の回折線はみられなかった。

以上、過安昇華物が過安より小体積の単位格子を持つが、結晶構造に著しい相違は認められず、また温度変化の傾向も類似していることから、分解反応におよぼす結晶構造の影響について両者には差がないと予想され、反応性の相違は過安昇華物に付着している分解生成物による影響が支配的であると考えられる。

### 3-3 電気的性質

過安の誘電率および電気伝導度変化を Fig. 6 に示した。 $100^\circ\text{C}$  以下では試料に存在する含有水分の双極子能率が大きいため、電気容量は大きい値を示し、 $200^\circ\text{C}$  以上では  $240\sim 285^\circ\text{C}$ ,  $290\sim 310^\circ\text{C}$ ,  $320^\circ\text{C}$  以上に極大ピークを示す。これらはそれぞれ転移、低温分解、高温分解に相当するものと考えられ、転移では原子の再配列による原子極の変化が現われ、低温分解、高温分解領域の変化はラジカルの生成およびその移動、イオンによる分極、また生成した気体液体による不均一系での界面分極や双極子能率等によるものと考えられる。また電気伝導度も本実験装置では  $280^\circ\text{C}$  附近よ

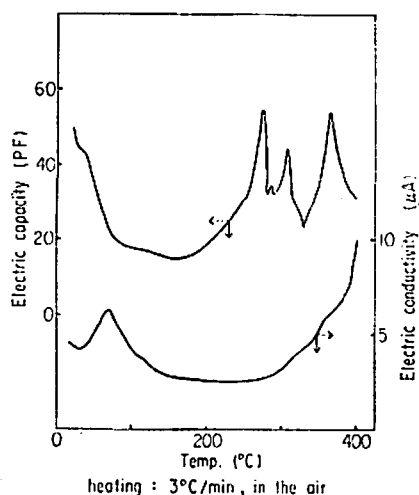


Fig. 6 Electric capacity and electric conductivity of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

り大きくなることから、過安内での電荷の移動が生ずることが裏づけられる。

さらに Fig. 7 に示した電子スピン共鳴吸収曲線より求めたラジカル量を Fig. 7 の下部に示したが、低温分解開始附近の  $260^\circ\text{C}$  で  $\text{Cl}$ 、 $\text{ClO}$  あるいは  $\text{ClO}_2$  ラジカルに相当する吸収が<sup>15), 16)</sup> また高温分解開始附近の  $310^\circ\text{C}$  でさらに窒素ラジカルに相当する吸収が認められるが、この窒素系のラジカルの寿命は短かく消失しや

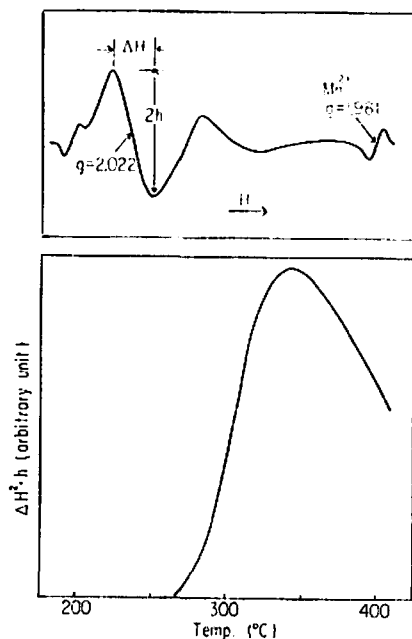


Fig. 7 ESR signal and amount of radical on heating of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

すい。

### 3-4 酸の生成

Fig. 8 は過安を一定昇温で加熱して、各温度で試料を取り出しその一定量を 0.01 規定の苛性カリ溶液で滴定して求めた分解残渣の酸分の増加と、試料 100mg を加熱した場合の分解生成ガスを 0.01 規定の苛性カリ溶液 100ml に吸収させ連続的に測定した PH 変化を示したものである。

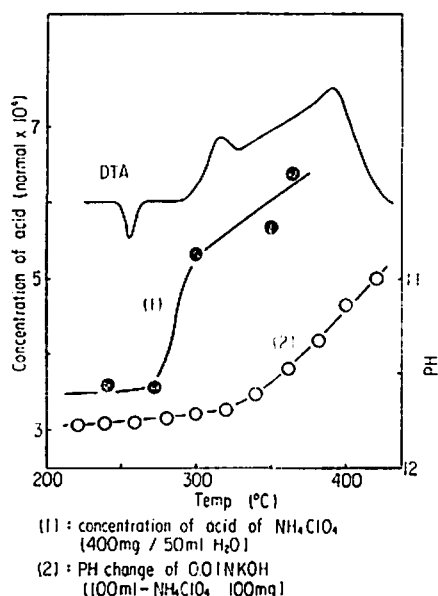


Fig. 8 Amount of acid products contained in heated  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  and PH change of KOH solution after the decomposition gas was passed through

分解残渣は転移を経過すると酸分が増加し始め、低温分解、高温分解でさらにその量は増加している。また分解生成ガスも低温分解附近から酸性度が増加している。さらに分解残渣の水溶液および分解生成ガスを吸収させた苛性カリ溶液の両者から  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$  の存在が認められ、これらのイオンが酸性度を増す原因となっているものと考えられる。

### 3-5 分解生成ガス

次に分解生成ガスの分析結果を Fig. 9 に示す。転移後、酸素や亜酸化窒素の発生が見られ、高温分解に移るにつれて窒素、二酸化窒素、一酸化窒素が発生した。また化学分析により  $\text{NH}_3$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$  を定性確認した温度を矢印で示したが、発色の識別限界を考慮すると実際には確認温度よりも低温で生成していると考えられる。

二酸化窒素、一酸化窒素の発生量は最終的には過安

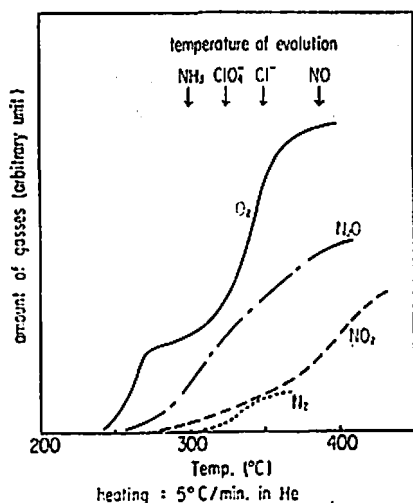


Fig. 9 measurement of the gaseous products on heating of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

1 mole 当りそれぞれ  $2.8 \times 10^{-3}$  mole,  $2.7 \times 10^{-3}$  mole であつた。

また酸素の発生状況からも過塩の二段分解が裏付けられ、 $300^\circ\text{C}$  以下での酸素の発生は従来の文献<sup>17), 18)</sup> から、過塩素酸の分解によるものと考えられる。

これらの生成物中の窒素原子の価数変化は-3 価 ( $\text{N H}_4\text{ClO}_4$ ) から+1 価 ( $\text{N}_2\text{O}$ ), 0 ( $\text{N}_2$ ), +2 価 ( $\text{NO}$ ) +4 価 ( $\text{NO}_2$ ), +5 価 ( $\text{NO}_3^-$ ) に変化し、低温分解、高温分解を通して窒素は酸化されている。一方、塩素原子は+7 価 ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) から+2 価 ( $\text{ClO}$  ラジカル) -1 価 ( $\text{Cl}^-$ ) と還元されており、過塩の分解は塩素原子 (+7 価) が窒素原子 (-3 価) を酸化する酸化還元機構で進むと推論される。

その過程としては低温で過塩からアンモニア、過塩素酸が生成し、次いで過塩素酸が分解して酸素、塩素イオンおよび  $\text{Cl}$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{ClO}_2$  等のラジカルが生成するとともにアンモニアを酸化して亜酸化窒素などの窒素の酸化物や酸が生成される。一方 Bircumshaw 等の説のように、分子内での電子やプロトン移動に基づく酸化還元反応も行なわれ、その結果前述のような生成物が生ずるとも考えられる。

高温ではこれら酸化反応が急激になり高次の酸化が行なわれ、高次の窒素の酸化物である  $\text{NO}_2$  や  $\text{NO}_3^-$  の量が増大しているものと考えられる。さらに文献では  $\text{NO}_2$  と  $\text{HCl}$  との反応、<sup>19)</sup>  $\text{NO}_2$  と  $\text{NH}_3$  との反応、<sup>20)</sup>  $\text{ClO}$  ラジカルの再結合反応、<sup>21), 22)</sup> また  $\text{NO}$  と  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  の反応も考えられ全体として反応は非常に複雑な様相を呈する。

### 3-6 生成酸の分析

過塩の分解途中から生成してくる液体は熱分解で生成した  $\text{H}_2\text{O}$  に分解生成ガスや昇華した過塩等が溶け込んだものと考えられ、Cassel<sup>23)</sup> 等は  $300^\circ\text{C}$  で反応中の過塩の中に凝縮した水滴を観察しており、その成分を硝酸、過塩素酸、塩酸とした。

本実験ではこの分解生成液を苛性カリ溶液で中和し、蒸発乾固させて得た残渣の X 線分析を行なつた。その回折図を Fig 10 に示す。ASTM カードで比較検

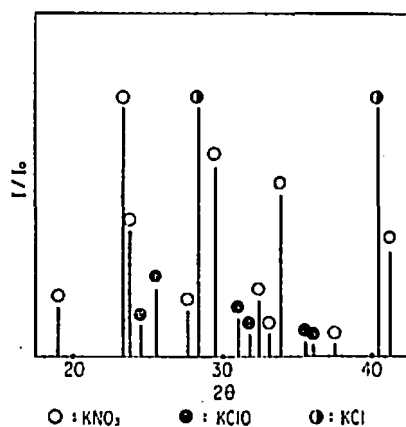


Fig 10. X-ray diffraction patterns of evaporation residue of liquid product after neutralized with  $\text{KOH}$

討した結果、回折図には  $\text{KNO}_3$ <sup>24)</sup>,  $\text{KCl}$ <sup>25)</sup>,  $\text{KClO}_4$ <sup>26)</sup> のピークが認められ、分解生成液中に  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  の存在が認められ、それぞれを定量的結果を Table 1 に示した。

Table 1 Composition of liquid products

| products         | Amount<br>(mole/11-liquid product) | ratio<br>% |
|------------------|------------------------------------|------------|
| $\text{Cl}_3^-$  | 5.31                               | 62.9       |
| $\text{NO}_3^-$  | 3.08                               | 36.5       |
| $\text{ClO}_4^-$ | 0.046                              | 0.5        |
| $\text{NO}_2^-$  | trace                              |            |

分解生成液に含まれる全酸分を一塩基酸と仮定して中和滴定より求めた分解生成液 1 l 当りの全酸量は 8.20mole であり、Table 1 で求めた 3 種の酸の合計は 8.44mole で両者が一致することから、分解生成液に含まれる酸は塩酸、硝酸、過塩素酸が大部分を占め、微量の亜硝酸の存在も認められた。

### 3-7 生成酸の影響

過塩の分解が分解生成酸の影響を受けることを前述したが、その影響を検討するためここで得られた分解生成液を添加した過塩の示差熱分析を行ないその結果

(5) 硝安の添加でも過安の分解促進作用が認められた。

#### 文 献

- 1) 例えば P.W. M. Jacobs, H. M. Whitehead, Chem. Rev; **69**, 551 (1969)
- 2) L.L. Bircumshaw, B.H. Newman, Proc. Roy. Soc. (London), **A227**, 115 (1954)
- 3) A.K. Galway, P.W.M. Jacobs, Proc. Roy. Soc. (London), **A254**, 455 (1960)
- 4) M. Dodé, Bull. Soc. Chim. France, **5**, 170 (1938)
- 5) M. Dodé, C.R. Acad. Sci. Paris, **200**, 63, (1934)
- 6) A. K. Galway, P. W. M. Jacobs, J. Chem. Soc; **837** (1959)
- 7) 浜口博, 黒田六郎, 遠藤信也, 分析化学, **7**, 409 (1958)
- 8) David F. Bolty (editor) "Colorimetric Determination of Nonmetals", Interscience Pub. Inc; New York (1958) p.176
- 9) 長田英世, 坂野内成光, 工火誌, **26**, 200 (1965)
- 10) Hall, W.H; Proc. Phys. Soc; **A62**, 741 (1945)
- 11) B.D. Culity, 松村源太郎訳 "X線回折要論" アグネ (1961) p.465
- 12) C. Gottfried, C. Schusterius, Z. Krist; **84**, 65 (1932)
- 13) H. Brackken, L. Harang, ibid; **75**, 538 (1930)
- 14) K. Herrmann, W. Illge, ibid; **75**, 41 (1930)
- 15) J. R. Byberg, S. J. K. Jensen, L. T. Muus, J. Chem. Phys; **46**, 131 (1967)
- 16) J. R. Byberg, ibid; **47**, 861 (1967)
- 17) J. B. Levy, J. Phys. Chem; **66**, 1092 (1962)
- 18) I. P. Fisher, Trans. Farad. Soc; **63**, 684 (1967)
- 19) W. A. Rosser, H. Wise, J. Chem. Phys; **49**, 1493 (1968)
- 20) W. A. Rosser, H. Wise, ibid; **25**, 1078 (1956)
- 21) M. A. A. Clyne, J. A. Coxon, Proc. Roy. Soc. (London), **A303**, 207 (1968)
- 22) G. Rorter, F. J. Wright, Discussious Farad. Soc; **14**, 23 (1953)
- 23) H. M. Cassel, I. Liebman, J. Chem. Phys; **34**, 342 (1961)
- 24) A. S. T. M. カード, 5-0377
- 25) A. S. T. M. カード, 4-0587
- 26) A. S. T. M. カード, 7-211
- 27) 原 泰毅, 長田英世, 工火誌 **31**, 236 (1970)

---

### Thermal Reactivity of Ammonium Perchlorate III

by Y. Hara, T. Fujisawa,

K. Otake and H. Osada

The thermal reactivity of ammonium Perchlorate (AP) was studied by differential thermal analysis, X-ray diffractometry, ESR and gas chromatography etc. The effect of nitric acid and perchloric acid on the decomposition of AP was discussed, and several conclusions were obtained as follows;

(1) The crystal of AP is expanded along "a" axis, and the lattice becomes normal state on heating, then transition occurs as the temperature rises to 240°C.

After transition, AP is pyrolyzed with its sublimation.

(2) Distinction of crystal lattice between AP and sublimated AP is not found, but decomposition of sublimated AP is promoted by several acids which adheres to it on heating of AP.

(3) AP is decomposed with radical reaction contained charge transfer, and nitrogen oxides are produced by redox reaction of ammonia-perchloric acid system. It is con-

sidered that all over the redox reactions are as follows;



(4) Perchloric acid, nitric acid, hydrochloric acid and trace of nitrous acid are formed on heating of AP, perchloric acid and nitric acid promote the decomposition of AP but hydrochloric acid and nitrous acid do not promote it.

(5) The decomposition of AP is accelerated by ammonium nitrate.

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