

硝安の轉移點の移行

(昭和24年9月10日受理)

山本祐徳・澤田繼男

(東大第一工學部應用化學科火薬學教室)

摘 要

工業火薬原料用硝安 (a), 化學用純硝酸アンモニウムを數回再結晶によつて純度を高めた試料 (b), 化學用純硝酸アンモニウムを熔融してこれに添加物を與えた試料 (γ) 及び工業用硝安と添加物をとまだ混合したもの (δ) について轉移溫度を測定した。轉移の移行は [I] に少く [II] 及び [III] に著しい。後二者の間にはこれらに代つて或は併存して [II] が現れることがある。これは相 [II] が狀態の變化に敏感なためであらう。處理を施すことにより結晶の發達を至らせて轉移狀態の移行又は變更が可能であらうが、この實驗ではかような事情を論ずるだけの資料がないから、ただ實驗の結果のみの報告に止めた。

1. はしがき

硝安は低溫度から融點に至るまでの間に多くの轉移點を通り、その際體積の増大と減少を交互に行うことは、既に多くの權威によつて種々の方面から實驗検討せられ來つた所である。そしてその本性は學術的には廣く又深く明らかにされているが、これと爆薬基劑としての硝安の缺點である吸濕性や固化の現象との關連には、未だ検討考察の餘地が残されている。本報は硝安が爆薬基劑として用いられた場合に、その處理方法によつて如何なる性質を示すかを轉移點の移行によつて考察しようとする試みた實驗の結果である。

2. 實驗裝置と實驗方法

實驗裝置の概要は圖1に示すとおりである。徑約4.5 cm, 高約4.5 cm の銅圓筒 (C) の端面に徑1.2 cm, 深3.5 cm の丸孔2個を穿ち、丸孔の内測は薄いガラス管でおおう。この孔の一方には試料の硝安約1.5 g (S₁) を、他孔には略同量の分析用食鹽 (S₂) を入れる。前者には溫度熱電對 (T₁) と示差熱電對 (T₂) を、後者には示差熱電對 (T₂) のみを挿入する。この銅圓筒の外側にはガラス筒 (G) をはめ込み、流動パラフィンの加温浴 (B) 内に浸す。加温浴 (B) は200 W のニクロム線 (H) で加温せられ、攪拌器

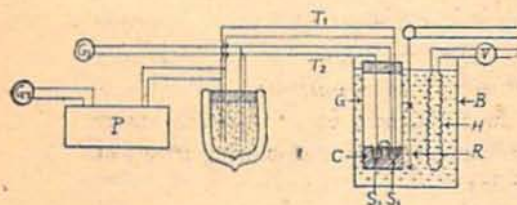


圖 1 (Fig. 1.)

(R) によつて試料並に食鹽の溫度上昇を可及的に均整 (大約2~3分につき1°Cの上昇割合) ならしめる。熱電對 (T₁ 及び T₂) としては B. S. #42 の銅線と B. S. #43 のコンスタンタン線との對を用い、接點は銀鍍付としてここを薄肉の毛細管で被う。

檢流計 (G₁) は電圧感度 $1.0 \times 10^{-8} V$ で電位差計 (P) において溫度熱電對 (T₁) に接続する。他方示差熱電對 (T₂) と回路を作る檢流計 (G₂) の感度は $1.0 \times 10^{-7} V$ で、その振れをランプスケールで擴大して G₁ で見逃がされた微小變化をも捉えることにした。すなわちすべて常溫にあるパラフィン浴 (B) の加熱を始めると、銅圓筒内の試料 (S₁) の溫度變化につれて檢流計 G₁ が振れる。これを電位差計の調節でおさえつつ起電力の時間経過を観測すれば圖2或圖3上の *cbt* 曲線が得られる。ここに *c*, *b* 及び *a* では明らかに潜熱の吸收が認められ、これに應じて檢流計 G₂ の振れはそれぞれ C, B 及び A のように現れる。圖2及び圖3には冷却過程の起電力時間曲線を省いたが、檢流計 G₂ の振れは A', B'……等て示されてい

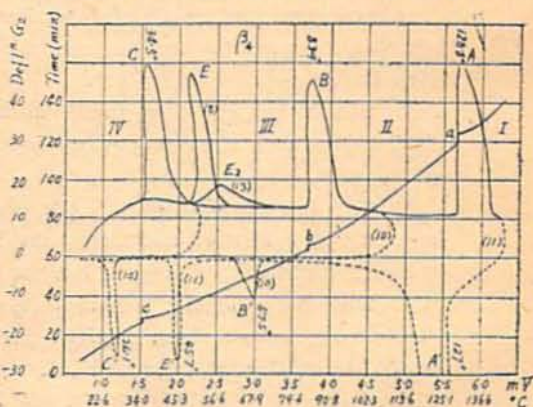


圖 2 (Fig. 2.)

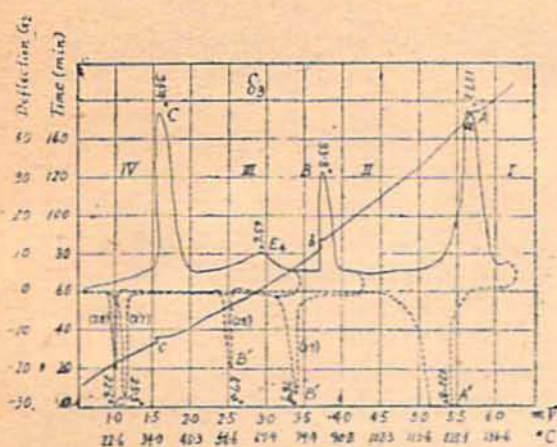


図 3 (Fig. 3.)

る。

なお豫め Merck 製硫酸ナトリウムの轉移温度 30.38 °C と燃料研究所熱量計用安息香酸の融點 121.70 °C を用い、起電力 M (mV) と温度 t (°C) との間に $M = 4.515 \times 10^{-2}t - 2.656 \times 10^{-4}t^2$ なる實驗式を得、これで温度修正を行った。

本實驗装置はおおむね J. T. Taylor & H. P. Klug (J. Chem. Phys. 4, 601, 1936) による。

3. 供試試料

試料はその品質、處理方法或は添加物の有無などによつて次のように分けた。

α—工業用硝安 (工業爆薬原料)

β—化學用硝酸アンモニウムを數回再結晶によつて純度を高めたもの。

β1: 飽和水溶液を 34 °C から冷して得た結晶。

β2: β1 を 1 年常温で貯藏したもの。

β3: 飽和水溶液を 29 °C で定温蒸發して得た結晶

β4, β5: 同上操作を夫々 26°, 95° で行う。

γ—化學用硝酸アンモニウムを熔融し、これに添加物を與えて冷したもの。この中には固溶解體を形成するものもあらう。

γ1: 硝酸カリウム (8~10%) 添加。

γ2: 食鹽 20% 添加。

γ3: アルミニウム粉末 22.4% 添加。

γ4: ゼニトロプロパリン 5.5% 添加。

γ5: トリニトロトルオール 20 部を熔融し、これに硝安 80 部を加えたもの。

δ—工業用硝安と添加物を混合したもの。

δ1: ゼンブ 2.5% 添加。

δ2: DNN 5.5% を添加し、火薬工場にて 80° で 1 時間エッチランナにより粉砕混和。

δ3: DNN 5%, TNT 4.9% 添加、同上のように

85° で 1 時間粉砕混和。

4. 實驗結果と知見

實驗の結果は表 1 に硝安のみの場合を、表 2 に添加物を含む場合をとりまとめた。實測した轉移温度は間接的であつて嚴密を缺くが本實驗の目的からはこれに多く拘泥しないことにする。なお硝安の相と轉移點その他の性状を多くの權威により次のように總括しておく。

相	I	II	III	IV	V
結晶系	等軸	正方	斜方	斜方	立方
轉移點 °C	125.2	84.2	32.3	-18	
體積變化	0.013	-0.008	0.0221	-0.016	
轉移潛熱 cal/g	11.9	5.3	4.99	1.6	

表 1 (Table 1.)

Transition No. Expt.	IV-III		III-II		II-I	
	C	B	A	B'	A'	
α	(1)	33.6	79.4	34.4		
	(2)	33.2	50.8	82.5	129.8	127.2
β	(3)	33.6	49.1	35.0		
	(4)	33.8	45.3	82.1	127.0	129.1
β ₁	(5)	40.1	45.3	84.6	128.8	125.7
	(6)	36.7	45.3	85.4		
β ₂	(7)	38.2	49.1	85.0	129.8	126.9
	(8)		49.2	45.3	37.3	
β ₃	(9)	33.0	26.1	32.1	26.1	
	(10)	34.3	25.7	67.2	82.9	
β ₄	(11)	34.5	45.7	83.9	128.8	127.0
	(12)	34.5	49.2	50.0	86.5	17.1
β ₅	(13)	34.0	49.2	53.3	86.4	72.3
	(14)	26.9	23.9	82.4	86.6	
β ₅	(15)	33.9	46.1	86.7	127.4	130.5

(i) 加温を 100° 邊まで行いその後冷却した場合—[實驗 (1), (3), (6), (10), (14)]; 温度の上昇につれて 33° 邊で IV→III の轉移が現れ、次で 83° 邊で III→II の轉移が認められたから、間もなく冷却過程に入ると II→III 及び III→IV の轉移はさきの對應温度よりかなり低温にずれた。一般に II→III の轉移のずれが大であるが、(6) 及び (14) 以外では II→III が 3~16.4°, III→IV が 4~8.6° 程度ずれた。(6) の試料 β3 は IV, (14) の試料 β5 は II の相の標がつけられたためか轉

移しに手間取つたようである。

(ii) 加温を 140° 邊まで行いその後徐冷した場合—[實驗 (2), (4), (5), (7), (11), (15)]。温度上昇過程では (i) と同じく 33° 邊で $V \rightarrow III$, 83° 邊で $II \rightarrow II$ そして 128° 邊で $I \rightarrow I$ の轉移が現れたが、温度降下過程に入ると $125 \sim 7^{\circ}$ で $I \rightarrow I$ の現れた後、 $II \rightarrow II$ 及び $III \rightarrow IV$ に相當するものが現れず中間 $45 \sim 50^{\circ}$ に $II \rightarrow IV$ の準安定轉移 (E') とおぼしきものが認められた。おしなべて $I \rightarrow I$ と $I \rightarrow I$ の温度のずれは著しくなかつた (4° 以内)。このことはここでの轉移潜熱が他の轉移點におけるよりも著しい事實に照應する。

(iii) 前項の放冷試料を更に常温で 35 時間放置した後 (i) と同様の操作を行うと [實驗 (8)], 温度上昇過程では $IV \rightarrow III$ 轉移が 48° 邊に移り、次で 87° 邊に $II \rightarrow II$ 轉移が現れる。其後の冷却過程では $II \rightarrow II$ が 45° 邊に出るが $III \rightarrow IV$ はなかなか現れなかつた。然るに放冷 60 時間後の試料 [實驗 (12)] についても温度上昇過程では $IV \rightarrow III$ が 49° 邊に $II \rightarrow II$ が 87° 邊に現れ、冷却過程では 54° 邊 ($II \rightarrow II$) と 19° 邊 ($III \rightarrow IV$) に轉移を認めた。

(iv) 加温を 140° 邊まで行つた後急冷し、これを常温に 7 時間放置したものについて (i) と同様の實驗を行う [實驗 (13)]。すると温度上昇の途すから 34° で $IV \rightarrow III$, 84° で $II \rightarrow II$ が出る中間 53° 邊にも轉移 E_2 が認められた。しかし 84° を過ぎてからちぎに冷すと

表 2 (Table 2.)

Transition No. of Pts. Exp.	N-III C		II-II B		I-I A	
	N-II C'	IV-I E'	III-II B'	I-I A'		
γ_1 (10)	-----					1138
γ_2 (07)	-----					788
	-----					788
γ_3 (11)	-----					1253
	-----					1262
γ_4 (10)	-----					142
	-----					710
γ_5 (11)	-----					833
	-----					779 (77)
δ_1 (12)	-----					1271
	-----					1261
δ_2 (14)	-----					1279
	-----					1245
δ_3 (16)	-----					1281
	-----					1251
(17)	-----					238
	-----					769
(18)	-----					838
	-----					1272
(19)	-----					1228
	-----					1228

72° 邊に $II \rightarrow II$ がそして 27° 邊に $III \rightarrow IV$ が現れたが 53° 邊の轉移は消えた。またこの試料を常温に 10 時間放置したもものでは温度上昇過程の 53° 轉移は認められなかつた。

确实の II なる相は低壓においてのみ存在し、 $II \rightarrow IV$ の轉移は高壓で安定するということが、常壓でも $II \rightarrow II$ 及び $II \rightarrow IV$ 轉移にやや不安定なところがあり、そこに $II \rightarrow IV$ 轉移の潜入する際のあることを意味する。よつてこれだけの實驗では決定はされぬが、前項 (iii) に述べた 50° 邊の轉移は或は $II \rightarrow II$ 轉移と見做されるものかもしれない。

(v) 熔融硝安に硝酸カリを添加した試料では、加熱冷却の兩過程に $II \rightarrow IV$ の轉移しか認められず $II \rightarrow II$ および $III \rightarrow IV$ なく消滅した [實驗 (16)]。

(vi) 食鹽と熔融混合して急冷後 16 時間経過した試料では、加熱過程に $IV \rightarrow III$ と $II \rightarrow II$ の間に $IV \rightarrow II$: E_1 とおもわれる轉移が出たが、 $II \rightarrow II$ の出現後冷却に入ると $II \rightarrow IV$ はもとより $II \rightarrow II$ も $III \rightarrow IV$ も認められなかつた [實驗 (17)]。なおこの試料を 40 時間後に測定すると $IV \rightarrow II$: E_1 が消え他は實驗 (17) と同様であつた [實驗 (18)]。

硝安に異物を加えて混晶を作ると轉移熱が消失するとしても、本項の實驗は試料を更に長期保存後に改めて認めねばならぬものと思われる。

(vii) 熔融硝安にアルミニウム粉を混入したものを急冷後 16 時間経過した後實驗した [實驗 (19)]。このときも $IV \rightarrow III$ と $II \rightarrow II$ の間に $IV \rightarrow II$: E_2 (48°) が現れた。更に $II \rightarrow I$ の轉移を 129° 邊に認めた後冷やすと、すく $I \rightarrow I$ (126°) が出たが、 $II \rightarrow II$ 及び $III \rightarrow IV$ が消えて 45° 邊に $II \rightarrow IV$ が認められた。この試料では硝安とアルミニウムが融け合ふことはあるまいが、同様の経過が硝安と DNN との混合物についても觀察された [實驗 (24)]。

(viii) 熔融硝安に DNN 又は TNT を混入すると両者は一旦よくとけ合ふ。この試料は 110° 邊までの

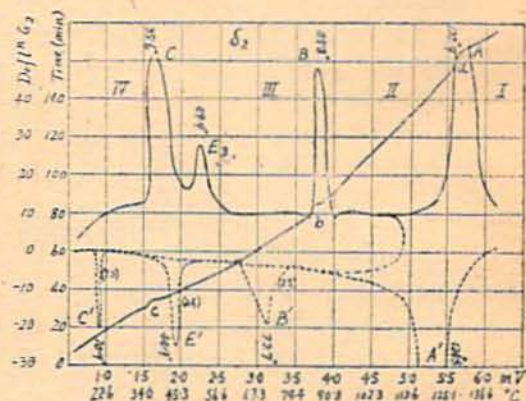


圖 4 (Fig. 4.)

加熱とその後の冷却過程ではⅣ→Ⅲ及びⅢ→Ⅱの轉移の著しい移行は認められなかつた〔實驗(20), (21)〕。ただし TNT 混入のものではその融點が77~78°に現れた。

(ix) デンブンの混合物について(ii)と同様に行つた實驗(22)では、それと全く同様デンブンの添加の影響は認められなかつた。

(x) さき一言したように DNN との混合物ではⅣ→Ⅲを認めたこともあるが、その現れぬこともあつた〔實驗(25)〕。また DNN と TNT の兩者を混合すると加温方向には92°邊にⅣ→Ⅲ轉移を認めたが、冷却方向には発見し得なかつた〔實驗(26), (27), (28)〕。

6. むすび

本實驗では硝安のⅣ⇌Ⅲ轉移には全くふれなかつたが、その他では轉移の移行はⅢ⇌Ⅱに少くⅢ⇌Ⅱ及びⅢ⇌Ⅳに基だしいことを知つた。そしてⅢ⇌ⅡとⅢ⇌Ⅳ

との間に或はこれらに代つて或は之等と併存してⅢ⇌Ⅳの現れるのを認めた。これはおそらくは硝安の相Ⅲが状態の變化に敏感なのに依るであらう。従て或手段を用いてⅢ⇌Ⅱ及びⅢ⇌Ⅳの轉移をⅢ⇌Ⅳに移すことは可能であらう。又混晶等を形成せしめて結晶の發達を歪ませ、轉移状態を全く變更せしむることの可能性も窺えた。しかし古來多くの權威によつて行われながら確證されていない硝安の結晶構造等に關連して、本實驗だけから云々することは許されないから何の結論もないただの實驗結果のみを報告するに止めておく。

本實驗は澤田が大学院特別研究生としての課業の一つである。また裝置の整備等については山本が仰いた文部省科學研究費に負う所が多かつた。ここに當局の配慮に深謝の意を表する。なお試料を供與され或は特別の加工をも快く承引されて本實驗を援助された各工業操業工場の方々に感謝する。

Transfer on Transition Temperatures of Ammonium Nitrate.

By Sukenori Yamamoto and Tsugio Sawada.

Résumé

The transition temperatures of ammonium nitrate were measured in the range of room temperature and about 140°C. The apparatus is shown in Fig. 1. (C) is a copper block bored two holes. The sample on test (S1) is taken in the one hole, and its temperature rise is compared with that of sodium chloride put in the other hole (S2). Into the sample there insert the measuring thermo-couple (T1) and differential one (T2), while in sodium chloride only the latter one. (C) is covered by glass tube (G) and soaked into paraffin bath (B) with heating device (H) and stirrer (R). (T1) and galvanometer (G1) make a circuit on potentiometer (P), but (T2) is connected directly with galvanometer (G2).

The electro-motive force produced in the thermo-junctions is observed as the curve *eba* in Fig. 2 and Fig. 3. At *e*, *b* and *a* there occur the absorptions of latent heat evidently, corresponding to the deflections of (G2) appeared as C, B and A.

Sample *a* is taken from the base material made use of explosives. Group *β* is of pure ammonium nitrate prepared by repeated recrystallization. *β*1 is crystallized at 34°C out from the saturated solution, *β*3 at 29°, *β*4 at 36°, and *β*5 at 94°. *β*2 is prepared in the same way as *β*1 and stored at room temperature for about one year. Group *γ* is the mixture of pure ammonium nitrate in fused state and other ingredients. *γ*1 contains 10% of potassium nitrate, *γ*2:20% of sodium chloride, *γ*3:22.5% of aluminium powder, *γ*4:5.5% of dinitro-naphthalene and *γ*5:20% of trinitrotoluene. Group *δ* is the mixture of ammonium nitrate and others treated at room temperature. *δ*1:2.5% of starch, *δ*2:5.5% of DNN, *δ*3:5% of DNN and 4.9% of TNT.

In this paper, we do not touch about the transition Ⅳ⇌Ⅲ. The transfer of transi-

tion temperatures is small in [II], and very large in [III] and [IV]. Between [II] and [IV], there appears the transition [IV] in stead of the formers or followed by them. This may be as the result that the phase [III] is sensible to the change of state. Hence, by certain treatment, it is possible to transfer the transition at the both sides of phase [III]. To distort the crystal growth by forming solid solution or mixed crystal, it can change the manner of transition. For example, the ammonium nitrate mixed with potassium nitrate by fusion extinguish the transition of [II] and [IV] entirely. But on our experimental data, we cannot discuss the crystalline problems, so we report the results only. The results are summarised on Table 1, and Table 2.

(Lab. of Explosives, Univ. of Tokyo.)

硝酸グアニチンの製法*

(昭和24年5月10日受理)

野口 順 藏

(大阪大學理學部化學教室)

硝酸グアニチンの合成法に関しては種々の研究がありロダニ酸グアニチンより出發する法とデシヤンヂアマイドより合成する法に大別出来る。その中工業的にはデシヤンヂアマイドと硝酸アンモンとの共融反應が有る。デシヤンヂアマイドとアンモニウム鹽との共融反應よりグアニチン鹽を作る反應が、1920年 Werner and Bell に依り發見せられて以來其の反應機構については各種の研究があり、硝酸グアニチンの工業的製法の研究も行はれてゐるがその反應條件に付き詳細に研究せられた文獻が少く此等の内で Smith 等の研究が比較的詳細な報告として其の條件が一般に参考とされてゐる。Smith 等は約 160°C 1時間の反應を最適としてゐるが此の條件では多量の反應に於ては試料の熔融のみに1時間以上を要し又温度調節も困難である。硝酸グアニチンの反應生成速度及不溶解物の生成速度を考慮すれば Smith の條件が必ずしも最適とは云ひ得ない。

杉野氏は熔融硝酸アンモン中にデシヤンヂアマイドを投入する案を出されたが大戸氏は更に之れを改良して少量のデシヤンヂアマイドと硝酸を溶融し 170~180°C に保つて殘餘のデシヤンヂアマイドを分離投入する方法で好結果を得たと最近報告してゐる。

筆者の研究は既に昭和18年に行つたもので種々の事情で發表がおくれてゐたが本研究の結果からも大戸氏の方法を推奨すると共に其の反應温度條件は 190°C 附近がよいといふ結論を得てゐるのであへて發表する

次第である。

本研究に於ては硝酸グアニチンを硝酸アンモンとデシヤンヂアマイドとの熔融に依り合成する際の反應温度の調節法及び反應温度と反應時間と收量との關係に付研究し工業的製造の際に最適と思はれる硝酸グアニチンの製造法要領を決定した。本反應は發熱反應なるを以て反應温度を調節する爲先づ少量のデシヤンヂアマイドを使用して硝酸アンモンと熔融し次で少量のデシヤンヂアマイドを爾後の反應狀況に應じて適量宛添加して反應を完結せしむると温度調節が容易である。熔融反應温度 160~200°C の間の範圍に於ては硝酸グアニチンの生成量約 80%, 水不溶解物は約 1% にして反應温度及時間には殆ど影響がない。此の温度範圍では温度高くなるに従つて不溶解物は淡黄色となり生成する硝酸グアニチンも僅かに着色する傾向あり反應時間が長くなる時は水不溶解物は僅に増大の傾向あるも硝酸グアニチンの生成量には殆ど影響がない。多量の反應に於ては熔融反應温度を 160°C に保持することは極めて困難で反應温度 160°C も可とする從來の文獻に執着することなく比較的反應容易な 190°C 附近で行ふのが得策と考へられる。本研究で得た最適と思はれる製造法要領を次に示す。

硝酸グアニチンの工業的製法要項

イ. 原 料

* 本報告を窒素化合物に関する第4報とする。