

## 参 考 文 献

- 1) 吉田銀次郎：火薬協会誌 4, 197 (昭18)
- 2) J. E. Spice, L. A. K. Staveley: J. Soc. Chem. Ind. 68, 313, (1949).
- 3) F. Booth: Trans. Faraday Soc. 49, 272, (1953).
- 4) PBレポート (Iron Oxide Pigments)
- 5) C. G. Summer: Trans. Faraday Soc. 28, 20, (1932)
- 6) 水渡英二, 荒川正文：京大化学研究所報告 Vol. 22, p. 7, (1950).
- 7) 水渡英二, 荒川正文, 荒川照：セメント技術年報 Ⅶ, 126, (1953).
- 8) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller: J. Am. Chem. Soc. 60, 309, (1938).
- 9) 水渡英二, 荒川正文, 荒川照：日本化学会誌 75, 596 (昭29)
- 10) 若木重敏：工業火薬協会誌 9, 124 (昭24)
- 11) 吉田銀次郎, 長田英世, 末吉正勝：工業火薬協会誌 13, 263, (昭27).

## 硝酸アンモニアの物性 (第二報)

(昭和30年10月20日 受理)

福 山 郁 生

(旭化成延岡工場ダイナマイト部)

硝酸アンモニアの物性 (第一報) に於て相転移に関連して結晶構造の見地より, 安定及び準安定転移の現象を論じた。本報告は水分との関係を研究した結果である。

硝酸アンモニアと水分との親和力の問題が相転移, 固結性, 防湿, 耐水等の問題を支配する因子となる事に深い関係が存在する。

## 目 次

## 硝酸アンモニアと水

1. 水分と相転移
2. 吸湿性
3. 水分の放出と昇華
4. 水の吸着

## III 硝酸アンモニアと水

## 1. 水分と相転移

硝酸アンモニアは吸湿等により水分が附く事によつて, 結晶格子に変化を及ぼすか, 或いは相転移の温度に変化を生ずるかという事は重要な問題である。

その為め吸湿試料と乾燥試料の両者のX線写真を各相について撮つてみたが両者の間に差違は認められない。水分は結晶の格子内には入つて来ないのである。

熱履歴により水分が脱出されるという事が考えられ

る。却ちⅣ相で放出される水分の過程とⅢ相, Ⅱ相, Ⅰ相と変化する事によつて放出される水分の量との間には自ずと差異が存在すると思はれるので, 各相即ち, Ⅰ相, Ⅱ相, Ⅲ相, Ⅳ相の温度にて真空乾燥により水分の各段階をつくり, 更に水分を順次添加した試料をも作成した。

それ等の結晶は各温度にてX線的に構造をしらべたが, 極く少量の水分による為めの転移点の移行はない。然し結晶核の生長, 破壊がある為め準安定転移が起るが, 之は準安定転移の生起及び消失の項に記した通則に従う。

## (1) 試 料

## (a) 熔融真空乾燥試料

試料を毛細管内に入れて拡散ポンプを使用して真空に吸引して試料部を熔融しつつ水分を除去した後毛細管部の他端をガス焰で熔断する。

## (b) 140°C 真空乾燥試料

試料を毛細管内に入れて拡散ポンプを使用して真空乾燥を3時間行う。Ⅰ相(125°~169°C)内で乾燥する為め140°Cで真空乾燥を行った。

## (c) 100°C 真空乾燥試料

140°Cに於けると同一方法にて100°Cにて真空乾燥3時間行う。100°CはⅡ相(84~125°C)内にて乾燥



する為めである。

(d) 70°C 真空乾燥試料

70°C に於て上と同一方法にて真空乾燥3時間行う。  
70°C は III 相 (32~84°C) 内に於て乾燥する為めである。

(e) 20°C 真空乾燥試料

20°C に於て上と同一方法にて真空乾燥3時間行う。  
20°C は IV 相 (-18~32°C) 内に於て乾燥する為めである。

(f) 熔融未乾燥試料

試料を毛細管内にて一旦熔融せしめ乾燥していない。之は熔融に伴う熱履歴による相変化をみる為めである。

(g) 未乾燥試料

特に乾燥手段を行はなかつた試料で水分は 0.1~0.5% を含有している。

(2) 測定結果

以上の試料について測定した結果は次の如くなる。  
試料名に ABC 等の大文字をもつて記せるは粉末硝酸アンモニアの種別記号である。試料番号 1, 2, ……等  
は同一試料について X 線写真撮影の順番を示す。履歴は熱履歴と時間とを示す。相は上記の條件で撮影した X 線写真の相の如何を示す。

r はデバイシェラー写真が輪状をなす事を示す。f は同じく纖維状をなしている事を表はしている。結晶内粒子の成長は r→f によりて示される。成長と記したるはこの結晶間に成長のあつた事を、破壊は結晶が破壊された事を示す。↑は温度上昇過程を↓は温度降下過程を示す。

(a) 熔融真空乾燥試料

試料温度	履歴	全時間	相
A-1	20°C	1.40	IV
A-2	↑ 40°	2.35	IV
A-3	↑ 60° 一夜放置後	2.45	I 成長
A-4	↑ 80°	2.30	I
A-5	↑ 100°	2.20	II 成長
A-6	↑ 133°	2.05	I
A-7	↑ 50° 一夜放置後	2.20	II
A-8	↑ 120°	2.00	II
A-9	↓ 120° 150°より降下	2.30	I
A-10	↓ 100° 150°より降下	2.40	II
J-1	↑ 50°	2.00	III
J-2	↓ 50° 140°10分保温後降下	2.00	IV
J-3	↓ 40°	2.00	IV
J-4	↑ 130°	2.40	I

試料温度	履歴	全時間	相
M-1	↑ 40°	2.00	IV
M-2	↑ 50°	1.30	III
M-3	↑ 60°	1.30	III
M-4	↑ 70°	1.00	III
M-5	↓ 50° 140°1時間後降下	0.55	I
M-6	↑ 50°	1.40	III
M-7	↑ 80°	2.00	II
M-8	↑ 100°	2.00	II
M-9	↑ 110°	2.00	I
M-10	↓ 50° 140°10分保温後降下	1.45	I
M-11	↓ 40°	1.45	IV
M-12	↑ 50°	1.00	III
M-13	↓ 50° 160°10分後降下	1.15	II
M-14	↑ 50°	1.30	III
M-15	↓ 50° 150°10分後降下	1.30	II
M-16	↓ 50° 140°10分後降下	1.30	I
M-17	↓ 50° 130°10分後降下	1.30	III
M-18	↑ 130°	1.00	I
M-19	↓ 50° 130°1時間後降下	1.30	III
M-20	↓ 50° 20°10分後上昇 150°10分後降下	1.10	III
M-21	↓ 40° 150°10分後降下	1.00	?
N-1	↑ 50°	2.00	III
O-1	↑ 50°	1.30	III
O-2	↓ 50°	1.30	III
O-3	↑ 50° 140°6時間後降下	1.00	II
R-1	↑ 40°	1.00	IV
R-2	↑ 50°	2.05	III
R-3	↑ 80°	1.30	I
R-4	↓ 50° 150°10分後降下	1.30	III
S-1	↑ 50°	1.05	III
S-2	↓ 50° 150°10分後降下	1.30	III
S-3	↓ 40°	0.05	III
S-4	↑ 40°	1.45	III
S-5	↑ 50°	1.30	III
S-6	↑ 100°	1.25	II
S-7	↑ 125°	0.50	I
S-8	↑ 160°	0.35	I
S-9	↓ 50°	0.40	IV
S-10	↑ 150°	1.25	I
S-11	↓ 50°	1.00	III
S-12	↑ 160°	1.30	I
S-13	↓ 130°	1.30	I
S-14	↓ 60°	1.00	II
S-15	↓ 50°	1.00	II



試料温度	履歴	全時間	相
S-16↓ 40°		1.20	IV
S-17↓ 50°		1.20	I, IV
S-18↓ 50°	160°15分後降下	1.00	IV
S-19↓ 40°		1.00	IV
S-20↑ 50°	40°より直ちに 上昇	0.50	I
S-21↑ 50°	175°, 5分後, 25° 10分保温後上昇	0.50	I, IV
S-22↑ 50°	160°15分後, 25° 15分保温後上昇	0.50	I
S-23↑ 50°		1.10	I
S-24↓ 50°	150°15分後降下	1.00	I
S-25↑ 50°		1.30	III
S-26↓ 110°	25°1時間後上昇15 0°15分保温後降下	1.30	I
S-27↓ 50°		1.00	I
S-28↓ 45°		0.50	I
S-29↑ 50°	25°15分後上昇	0.50	I
S-30↓ 90°	130°15分後降下	0.40	I
S-31↓ 70°		0.40	III
S-32↑ 50°		1.10	III
S-33↓ 50°	160°15分後上昇	1.05	III
S-34↑ 50°		1.35	III
S-35↓ 50°	160°1時間後降下	1.30	I
S-36↑ 50°		2.00	III
S-37↓ 50°	140°1時間後降下	1.30	III
S-38↑ 50°		1.30	III
S-39↓ 50°	150°1時間後降下	1.15	I

以上熔融真空乾燥せる試料であるが、之等より次の事が言えるのである。

#### 1) IV相

イ) 40°CにてIV相が出ている(A-2↑, M-1↑ S-16↓, S-19↓, R-1↑)

ロ) 50°CにてIV相が出ている(M-11↓, S-9↓)

ハ) 50°CにてII-IV相の共存がみられる。(S-17↑, S-21↑, S-24↓)

IV相は50°C迄の域で起る事が分る。又50°CでII-IV相が共存している事より、III相が消失してII-IV相間で相転移が起つている。

温度の上昇降下の過程のためIV相の生起が限定をうける事はない。

#### 2) III相

イ) 40°CにてIII相がみられる(J-3↓, M-21↑ M-22↓, S-3↓, S-4↑, S-28↓)

ロ) 50°CにてIII相がみられる。(J-1↑, J-2↓, M-2↓, M-6↑, N-1↑, O-1↑, O-2↑, R-2↑, S-1↑, S-2↓, S-5↑, S-11↓, S-25↑, S-27↓,

S-29↑, S-32↑, S-33↓, S-34↑, S-36↑, S-37↓, S-38↑)

ハ) 60°CにてIII相がみられる。(M-3↑, M-12↑, M-14↑, M-17↓, M-19↓, M-20↓)

ニ) 70°CにてIII相がみられる。(M-4↑, S-31↓)

III相は40~70°Cの間にて温度の上昇, 降下に関連なく起る。

#### 3) I相

イ) 50°CにてI相がみられる。(A-7↑, M-5↓, O-3↓, R-4↓, S-15↓, S-18↓, S-20↑, S-22↑, S-25↑, S-35↓, S-39↓)

ロ) 60°CにてI相がみられる。(A-3↑, M-10↓, M-13↓, M-15↓, M-16↓, S-14↓)

ハ) 80°CにてI相がみられる。(A-4↑, M-7↑, R-3↑)

ニ) 100°CにてI相がみられる。(A-5↑, A-10↓, A-8↑, S-6↑)

ホ) 110°CにてI相がみられる。(M-9↑, S-26↓)

ヘ) 120°CにてI相がみられる。(A-8↑)

I相は50~120°Cの間にて起る事が分る。而も温度の降下, 上昇の過程とは無関係である。

50°C, 60°C, 80°CでI相が存在する事は準安定相変化に於ける状態を示す。又II-IV相の共存は前述の如く50°Cにてみられる。

#### 4) I相

120°CでI相が存す(A-9↓)

125°CでI相が存す(S-7↑)

130°CでI相が存す(A-6↑, J-4↑, M-18↑, S-13↑)

150°CでI相が存す(S-10↑)

160°CでI相が存す(S-8↑, S-12↑)

(b) 140°C 真空乾燥試料

試料温度	履歴	全時間	相
I-1↑ 40°		2.00	IV
I-2↑ 60°		2.00	III
I-3↑ 80°		2.00	I
I-4↑ 100°		1.45	I
I-5↑ 120°		2.00	I
I-6↑ 140°		1.55	I
I-7↓ 120°		3.10	I
I-8↓ 80°		2.00	?
I-9↑ 60°	140°C10分後降下	2.30	I
I-10↓ 50°		2.00	I
I-11↓ 40°		1.30	III
I-12↑ 20°		2.00	IV



- 1) IV相  
40°, 及び 20°C にみられる。(I-1↑, I-12↓)
- 2) III相  
40°C にみえる。(I-11↑)  
60°C にみえる。(I-2↑)
- 3) II相  
50°C にみえる。(I-10↓)  
60°C にみえる。(I-9↓)  
80°C にみえる。(I-3↑, I-8↓)  
100°C にみえる。(I-4↑)  
120°C にみえる。(I-5↑, I-7↓)
- II相は 50~120° の間に存在す。上昇降下とも無関係である。

- 4) I相  
140°C にてみえる。(I-6↑)
- (c) 100°C 真空乾燥試料

試料温度	履歴	全時間	相
E-1↑	40°	4.10	III r
E-2↑	60°	2.55	III r
E-3↑	80°	3.00	II 成長
E-4↑	100°	3.00	I
E-5↑	120°	3.00	I 破壊

- 1) III相  
40°, 60° にてみられる (E-1↑, E-2↑)
- 2) II相  
80°, 100°, にてみられる。(E-3↑, E-4↑)
- 3) I相  
120° にてみられる。(E-5↑)
- 之等の結果は今迄のものとは変つた所はない。

(d) 70°C 真空乾燥試料

試料温度	履歴	全時間	相
C-1	20°	2.00	IV r
C-2↑	40°	2.00	III 成長
C-3↑	60°	2.00	III
C-4↑	80°	1.45	II 成長
C-5↑	100°	1.45	I
C-6↑	120°	1.45	I r 破壊

- IV相は 20° にて (C-1)
- III相は 40°, 60° にて (C-2↑, C-3↑)
- II相は 80°, 100° にて (C-4↑, C-5↑)
- I相は 120° にて (C-6↑)

(e) 20°C 真空乾燥試料

試料温度	履歴	全時間	相
B-1↑	60°	2.00	III
B-2↑	80°	2.00	I

試料温度	履歴	全時間	相
B-3↑	100°	2.00	I
B-4↑	40°	2.00	IV
B-5↑	130°	2.00	I
IV相 40° にて (B-4↑)			
III相 60° にて (B-1↑)			
II相 80° 及び 100° にて (B-2↑, B-3↑)			
I相 130° にて (B-5↑)			

(f) 未乾燥試料

試料温度	履歴	全時間	相
D-1	20°		IV r
D-2↑	40°		III
D-3↑	60°		III 成長
D-4↑	80°		II r
D-5↑	100°		II r 破壊
D-6↑	140°		I r 破壊
F-1↑	40°	3.30	III
F-2↑	120°	2.55	I, II
F-3↓	100°	1.50	II
F-4↓	80°	1.45	I
F-5↓	60°	1.45	I
F-6↓	50°	2.00	I
F-7↓	40°	1.50	IV
H-1↓	50° 70°C より降下 10分	2.00	III
H-2↓	40° 更に降下	1.55	III
H-3↓	50° 80°C より降下 10分	1.30	III r
H-4↓	50° 100°C より降下 10分	1.35	III
H-5↑	120°	1.30	I, II, r
H-6↑	130°	1.30	I r
K-1↑	30°	2.00	IV
K-2↑	110°	2.00	I
K-3↑	120°	2.00	I
K-4↑	130°	1.35	I
K-5↓	50°	1.30	II
K-6↓	40°	1.20	IV
L-1↑	50°	2.30	III
T-1	25°	1.10	IV
T-2↑	40°	.50	III
T-3↑	50°	.50	III
T-4↑	80°	.40	I, II
T-5↑	110°	.40	I
T-6↑	120°	.40	I, II
T-7↓	50° 130°, 15分後降下	.35	I
T-8↓	40°	.40	IV
T-9↓	30°	.45	IV



試料温度	履歴	全時間	相
T-10↑ 50°		1.00	Ⅲ
T-11↓ 110°	130°, 15分後降下	.40	Ⅰ
T-12↓ 50°		1.00	Ⅰ-Ⅳ
U-1 25°		.50	Ⅳ
U-2↑ 50°		.50	Ⅰ-Ⅳ
U-3↑ 80°		.50	Ⅰ
U-4↑ 120°		.40	Ⅰ
U-5↓ 50°	130°15分後降下	.40	Ⅰ
U-6↑ 50°		1.00	Ⅰ
U-7↓ 50°	130°15分後降下	.40	Ⅰ
U-8↓ 50°	50°から120°15分後降下	.50	Ⅰ
U-9↓ 50°	50°から110°15分後降下	.50	Ⅰ
U-10↓ 50°	50°から100°15分後降下	.45	Ⅲ
U-11↑ 50°		1.00	Ⅲ
U-12↓ 50°	130°15分後降下	1.00	Ⅰ
P-1↑ 40°		1.30	Ⅳ
P-2↑ 50°		1.25	Ⅰ
P-3↑ 70°		.55	Ⅰ
P-4↑ 80°		.55	Ⅰ
P-5↑ 100°		1.30	Ⅰ
Q-1↑ 40°		1.35	Ⅳ
Q-2↑ 50°		1.00	Ⅲ
Q-3↑ 70°		1.45	Ⅲ
Q-4↑ 120°		1.00	Ⅰ, Ⅱ
Q-5↑ 80°		1.30	Ⅰ
Q-6↑ 130°		.40	Ⅰ
Q-7↓ 50°		.45	Ⅱ
Q-8↓ 40°		1.30	Ⅳ
V-1↑ 50°		.45	Ⅱ
W-1↑ 60°		.45	Ⅱ
W-2↑ 60°		.50	Ⅲ
W-3↑ 60°		.50	Ⅲ
W-4↑ 80°		.50	Ⅲ
W-5↓ 60°		.50	?
X-1↑ 60°		.50	Ⅰ

Ⅳ相—20°(T-1) 25°(U-1) 30°(K-1) 40°(K-6, T-8, P-1, Q-1, Q-8) にてみられる。又Ⅱ-Ⅳ相の共存が (T-7, P-2, U-8) 等にみられる。

Ⅲ相—40°(H-2, T-2), 50°(H-1, H-3, H-4, L-1, T-3, T-10, Q-2, U-11) 60°(W-3) 70°(Q-3) 80°(T-4) に於てみられる。

Ⅰ相 50°(K-5, T-11, P-7, U-2, U-5, U-6, U-7, U-9, U-10, U-12, V-1) 60°(W-1, W-2,

W-4) 70°(P-3) 75°(Q-5) 80°(P-4, U-3, W-4) 100°(P-5) 110°(K-2, T-5, T-10) 120°(K-3) 又Ⅰ-Ⅱの共存が H-5, T-6, Q-4 等にみられる。

以上の如く含有水分量を各種変化した場合に於ても、相変化に対して及ぼされる影響がない事が分つた。Bowenの説の如く乾燥せる試料に於てのみ準安定転移が起るといふ事はあり得ぬ事である。

## 2) 硝酸アンモニアの吸湿性

硝酸アンモニアは吸湿性大なるものであつて、相当に多くの研究が行はれている。而して含湿度を  $W$  とした時の吸湿速度  $\frac{dW}{dt}$  は大体に於て

$$\frac{dW}{dt} = KS(P - P_s) \quad \therefore w = KS(P - P_s)t$$

に従うという法則は何れの場合にもあてはまる。

$K$ : 恒数  $t$ : 時間

$P_s$ : 硝酸飽和水溶液の蒸気圧

$P$ : 大気中飽和水溶液蒸気分圧

この時吸湿速度は

温度、大気の水蒸気圧と塩類の飽和蒸気圧との差、固体物質の表面積、固体の水に対する溶解速度、物質固有の吸湿速度恒数、等によつて影響をうける。

之等は吸湿性塩類の何れにもあてはまる通則であるが、硝酸アンモニアについて、溶解度、溶解度の温度勾配、限界相対湿度を他の塩類と比較してみると次の表の如くなる。

	塩類の吸湿性		
	$\frac{dR}{dt}$ (20°~30°)	溶解度 (20°C)	限界吸湿度 (20°C)
	g/100g 水	g/100ml 溶液	%
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4.94	66.0	66.9
NaNO <sub>3</sub>	0.79	46.7	77.1
NH <sub>4</sub> Cl	0.42	27.1	79.3
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.26	42.85	81.0
KNO <sub>3</sub>	1.42	24.0	92.3
NaCl	0.025	26.37	77.6

溶解度の温度勾配は他の塩類に比して極めて大きく温度により、吸湿性のうける影響も大きい。又20°Cに於ける溶解度は他の物質に比して極めて大である。又限界吸湿度は小で相対湿度の小なる時に於ても吸湿を開始する事が分るのである。

硝酸アンモニアを等温下にて相対湿度の異なる状態に於て吸湿する量を測定した。すると急激に吸湿が進行を始める限界の湿度が存在する。この限界吸湿度  $H_s$  はその温度に於ける硝酸アンモニアの飽和蒸気圧  $P_s$  に相当する関係湿度であつてその温度に於ける大



気中の飽和水蒸気分圧を  $P_m$  とすれば限界吸湿度  $H_s$  は

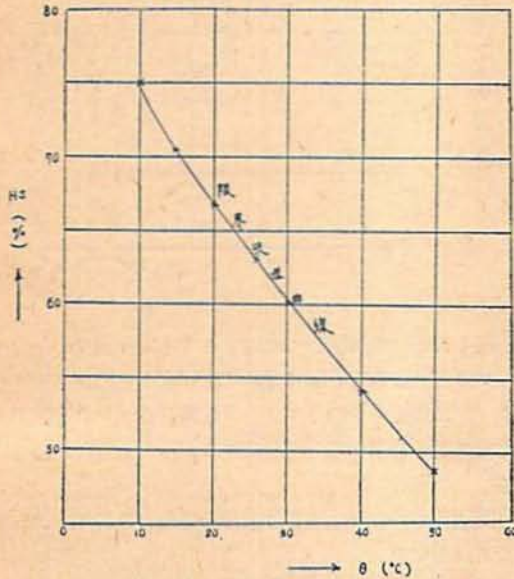
$$H_s = \frac{P_s}{P_m} \times 100$$

$P_m, P_s$  より  $H_s$  を算出すれば

温度°C	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°
$P_m$ mmHg	9.21	12.79	17.54	23.76	31.84	55.32	92.5
$P_s$ mmHg	6.38	8.95	11.74	14.94	18.93	29.11	44.71
$H_s$ %	75.3	69.8	66.9	62.7	59.4	52.5	48.4

之より限界吸湿度—温度曲線が出るわけで第1図に於て曲線より上の部分では吸湿が起り下の部分では起り難い事となる。

第1図 硝安の限界吸湿曲線



然し乍ら実際に於て吸湿限界湿度以下では絶対に吸湿を起さないという意味ではない。先づ硝酸アンモニアの表面に水蒸気分子の吸着が起り、吸着の進行した部分は溶液となる。全表面が溶液となつてから限界曲線の上部に於て  $P_m - P_s$  に比例して吸湿が進行する。

温度、湿度を変化せしめて放置時間と吸湿状況の關係を示すと次表の如くなる。

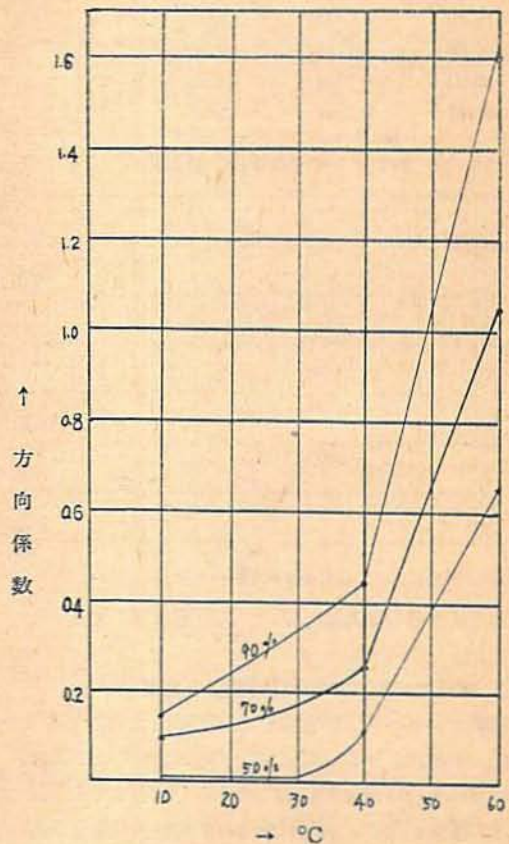
温度	湿度	時間									
		1	2	3	4	5	7	9	10		
10°	90%	0.17	0.33	0.48	0.61	0.80	1.02	-	-	-	-
	70%	0.11	0.21	0.32	0.43	0.57	0.70	-	-	-	-
	50%	0.06	0.08	0.07	0.04	0.07	0.07	-	-	-	-
15°	90%	0.39	0.56	0.73	0.93	1.16	1.49	1.81	1.98	-	-
	70%	0.14	0.23	0.34	0.46	0.61	0.77	0.93	1.04	-	-
	50%	0.05	-	0.04	0.08	0.11	0.08	0.08	0.13	-	-
20°	90%	0.32	0.56	0.82	1.08	1.33	1.92	2.27	2.57	-	-
	70%	0.18	0.30	0.45	0.54	0.66	0.94	1.09	1.23	-	-
	50%	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	0.04	-	-

25°	90%	0.30	0.60	0.90	1.14	1.45	1.93	2.34	2.56
	70%	0.16	0.33	0.51	0.64	0.77	0.97	1.12	1.25
	50%	0.02	0.06	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.08
30°	90%	0.35	0.68	1.03	1.39	1.75	2.46	3.14	3.49
	70%	0.19	0.34	0.49	0.62	0.77	1.02	1.28	1.42
	50%	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.03	0.03
35°	90%	0.30	0.66	1.04	1.39	1.71	2.39	2.98	3.30
	70%	0.25	0.48	0.67	0.82	0.96	1.26	1.50	1.61
	50%	0.29	0.44	0.55	0.61	0.69	0.83	0.91	0.95
40°	90%	0.33	0.71	1.68	1.72	2.07	3.07	4.07	4.47
	70%	0.33	0.61	0.83	0.94	1.29	1.71	2.11	2.28
	50%	0.29	0.59	0.72	0.77	0.91	1.07	1.25	1.35
60°	90%	1.17	2.88	4.73	6.54	8.55	11.45	15.41	18.11
	70%	0.67	1.64	2.61	3.70	4.77	7.26	9.53	11.44
	50%	0.52	1.42	2.16	2.86	3.49	4.86	5.96	6.64

関係湿度と温度に対する吸収率の方向係数をとると次表の如くなる。

関係湿度%	温度°C	10	15	20	25	30	35	40	60
90		0.15	0.20	-	0.26	0.35	0.33	0.45	1.68
70		0.10	0.10	-	0.13	0.14	0.16	0.22	1.05
50		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.10	0.14	0.65

第2図 硝安吸湿の方向係数と温度



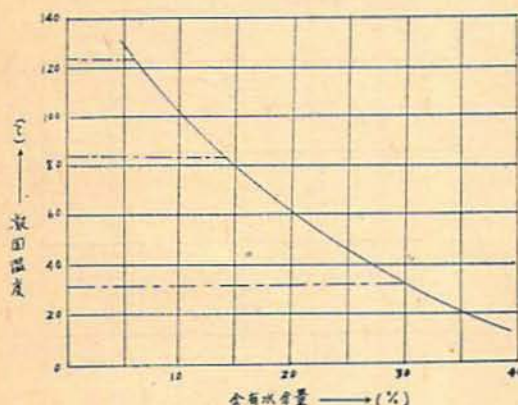


塩類の固化はその表面で水分の吸収-蒸発が起る事によるものである。それで大気中の水蒸気圧力が塩類の飽和溶液の水蒸気圧以上になつて塩類の潮解が起るのである。固結もこの水蒸気圧を前後する事による事が当然考えられるのであるが、塩類の固結は飽和溶液の水蒸気圧以下の温度に於ても起る。即ち限界吸湿度の対位の湿度で既に固結が起るが之は吸着によるためであると考えられる。

硝酸アンモニアの融点は水分の増加と共に低下する。その結果は第3図の如くなる。

含有水分量	凝固点 °C	含有水分量	凝固点 °C
40.30	6.2	13.16	81.7
35.36	16.9	12.89	83.8
31.97	24.5	12.16	85.6
28.95	31.9	11.01	90.4
28.16	34.3	10.30	93.7
26.20	38.1	8.90	100.1
24.29	43.7	8.91	100.6
21.96	51.5	6.24	112
21.15	55.3	4.77	120.8
19.76	58.4	4.39	122
16.23	71.0	3.20	133
16.04	71.4	2.86	135.8
15.57	72.4	1.05	157
13.44	81.4	0	169

第3図 硝安の水分と凝固点



水分含有量と相変化については前述の如く影響をうけない。

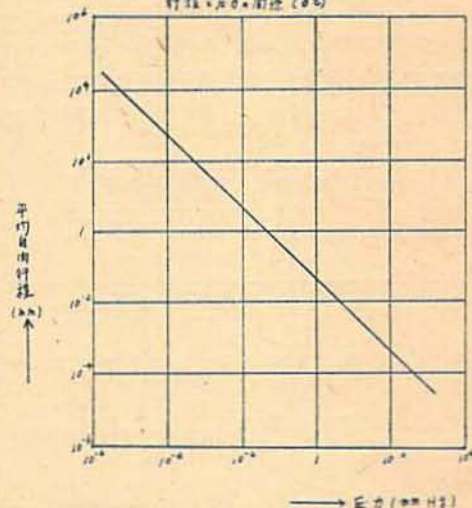
### 3. 硝酸アンモニアの水分の放出と昇華

硝酸アンモニアの含有水分は真空吸引により、或は加熱より放出される。試料に与へられた条件により、水分の放出される量を定量的に求めると含有水分と放出水分の関係が分る。水蒸気分子の平均自由行程と圧力

の関係を求めてみると第4図の如くなる。 $10^{-4}$ mm.Hg には数秒程度の平均自由行程であつたものが $10^{-4}$ mm.Hg には1mに近い値をとる。それ故真空にする事によつて水分の除去は極めて容易となるのである。

第4図

水蒸気分子の平均自由行程・圧力・温度 (°C)

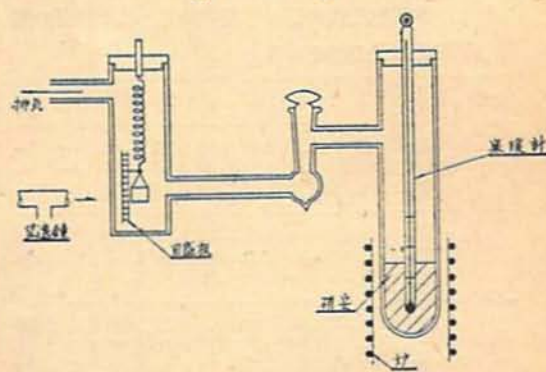


極く低圧にて吸引しつつ途中トラップを設け、トラップを固体炭酸又は液体空気で冷却すると水蒸気はトラップで凝縮するからトラップの両方のコックを閉めて水の量を秤量すると捕捉出来た水分の量を定量出来る。

又塩化カルシウムにより水分を吸着しその増量によつて定量する。

塩化カルシウム約1gをガラス容器に入れてスプリングバランスにてその伸びの値を望遠鏡にて読みとり塩化カルシウムの吸湿度を測定した。この方法によると吸着秤を容器内に封じて外界との交渉をさせて実験

第5図





する上に加熱部とは全然別に測定出来る長所がある。吸着「ばね」秤は鋼線を用いた。一般に長さ  $l$  の弾性体の細い線をもつて「ばね」をつくと

$$l = n\sqrt{(2\pi R)^2 + l^2} \approx 2\pi nR$$

$R$ : ばね半径

$P$ : 歩み

$n$ : 巻数

$W$  なる重さを加えて  $\delta$  だけ伸びたとすると  $\delta$  と  $W$  との間には

$$\delta = \frac{2WR^2l}{Gzd}$$

$G$ : 弾性体剛性率

$z$ : 振り率

$d$ : 線の直径

故に

$$\delta = \frac{4\pi}{Gz} \cdot \frac{nWR^3}{d} = \frac{k'nWR^3}{d}$$

一つの秤について  $k'$ ,  $n'$ ,  $W'$ ,  $R'$ ,  $d'$  は一定であるから  $k$  を一定として

$$\delta = kW$$

となり伸びは荷重に比例する事になる。然し乍らこの方法では塩化カルシウムは不可逆性であつて水分の吸着によつて、塩化カルシウムの増量は分るが、塩化カルシウムに吸着された水分は結晶水となつて常温では容易に分離出来ない。そこで活性炭を用いた。活性炭に於ける吸着は物理的吸着であるから、可逆的に水分の吸着分離が出来るのである。

活性炭を使用するに際しては、試料の上下にガラスウールを敷いて水蒸気の通路を容易にした。又加熱をしないと、常温で硝酸アンモニアの飛散は起らぬとしてみれば、昇華性も見極めうるのである。活性炭は予め活性を賦与する為めに、実験前に 400°C で数時間

加熱し乍ら真空吸引したものを使用した。

実験結果の一例を示すと第6図の如くなる。

①には3時間常温真空乾燥を行つた。その為めに飛散する水分の量は約 0.05g である。

②は翌日約1時間常温真空乾燥を行つたが変化はない。

③之を加熱して真空にすると試料の温度が 70°C に達すれば急に水分の飛散と昇華が始まる様である。

④ 140°C にて加熱を止めると平衡状態に達し冷却するに従つて軽くなるが、元の値になるわけではない。この差は昇華した硝酸アンモニアの附着によるものと考えられる。

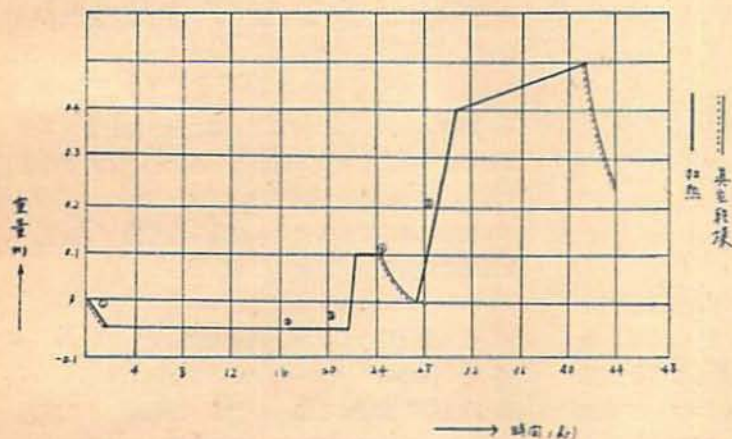
⑤更に加熱して熔融に達する時は硝酸アンモニア自身の昇華及び、水分の飛散により、前結果以上の増量となる。

⑥之を冷却して常温に戻す時は附着した水分は飛散する事を示す。

硝酸アンモニアの昇華は 70°C 附近より急に起るものであつて、ここに不連続点がある。相変化と昇華及び水分の飛散について行つた実験にて何れの場合も 70°C 附近の不連続点がみられるのである。

以上述べたスプリングバランスを用いる方法の大なる欠点は荷重を余り重くする事が出来ない事である。荷重を大きくすると、感度が低下してゆくのである。又非常に注意して振動を避けなければ、正確に伸びを測定する事が出来ない。荷重を軽くすると、試料に対して含まれる水分の量は遙かに軽く ( $\frac{1}{100}$  % 以下として) 精度は悪くなる。この欠点を除く為め、天秤を用いた。装置は第7図に示す如く真空熱天秤である。平衡を保つて後水分の蒸発の為に天秤の平衡が破れて

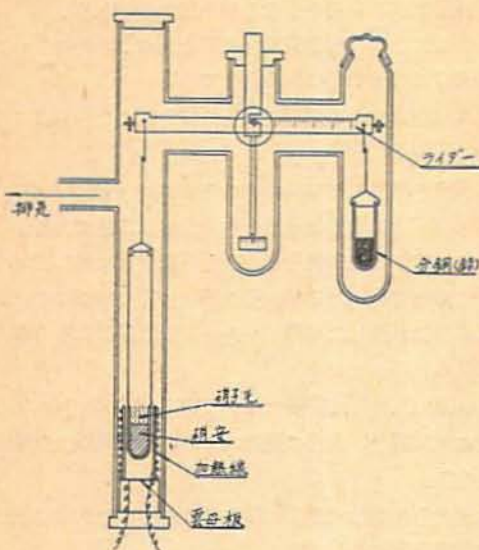
第 6 図



桿の傾きより水分の変化量を出す。試料の昇華による減量を出来るだけ避ける為にガラス管 (特に肉薄) 又はセロファンによつて昇華中のものはここに捕捉され水分のみが通過して出てしまう様にした。然し乍ら本法に於ては試料及び試料入れのガラス管、セロファン等の総和の重量が大きくなり天秤のナイフエッジ部分の摩擦がまして感度が悪くなる。天秤の桿の部分に秤形をつくる様にしなれば本法による測定では感度が不十分となる心配がある。



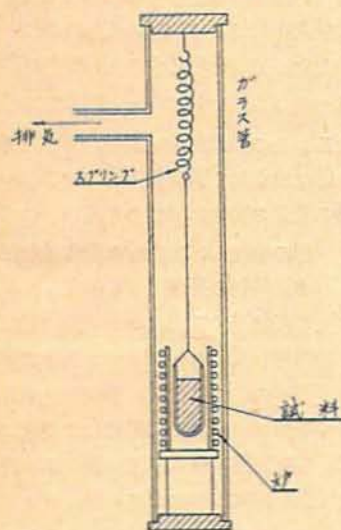
第 7 図



今述べた如く硝酸アンモニアに於て昇華は顕著にみられ、水分の定量を行う時に妨げとなるものであるが、以下昇華量と温度の関係を求めた。結果は次の如くなる。

実験は第8図の如きガラス製装置を用いて排気し真

第 8 図



空となした。上部より吊したスプリングの性能は前に記したと同様のものを用いた。試料は予め極めて乾燥してガラス製容器に入れて試料部分のみを加熱し、熱電対を用いて温度を測定した。スプリングが加熱の為に伸長するのを防ぐ為にガラス管容器を長く

し、スプリングと試料容器との間はガラス糸を以て結んだ。

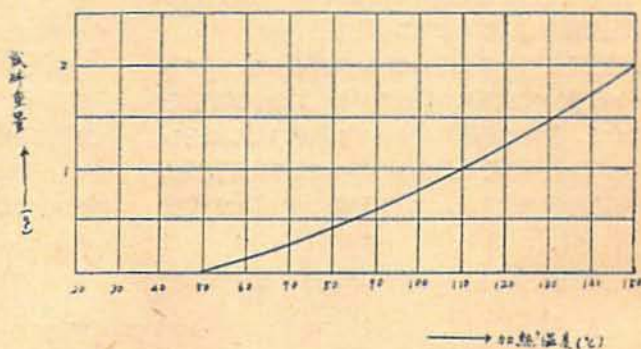
その結果は第9図に示す如く70°C附近より昇華が起り、融点附近直線的に昇華量は増加する。70°C附近は前例でも示した如く飛散水分の不連続点である。

硝酸アンモニア水分の定量法としてJISによると「試料約3gを48時間硫酸デシケーター中にて乾燥して前後の重量差より水分を算出する。容器は径4cm、高さ4cmの秤量瓶使用のこと」とある。

本法にて定量される水分の量ほどの程度迄信用されるべきか、又この時の昇華が問題となる。何となれば硝酸アンモニアの含有水分として問題になる量は極めて微量なる為めである。筆者は次の如き実験を行って硝酸アンモニアの昇華と水分量を定量的に求めた。

1. 硝酸アンモニア試料を精製して150°C以上にて加熱乾燥を数時間行い、普通硝酸アンモニアとして最も乾燥した試料をつくる。
2. この試料を側管の一端を細くしたガラス管中で70°C~75°Cで真空乾燥する。拡散ポンプをつけて10<sup>-4</sup> mmHg以上の真空度として6時間行う。もし温度を之れ以上高くすると試料の昇華が次第に激しくなる。かくして得た硝酸アンモニアの水分は0とみて差支えない。

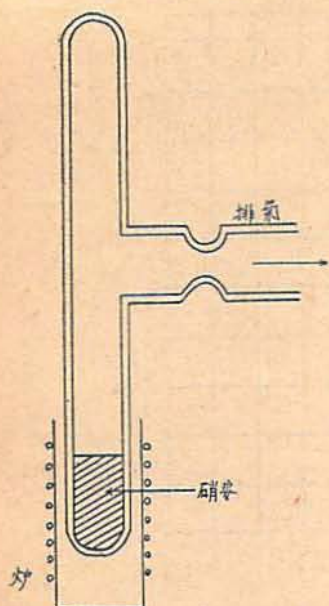
第 9 図



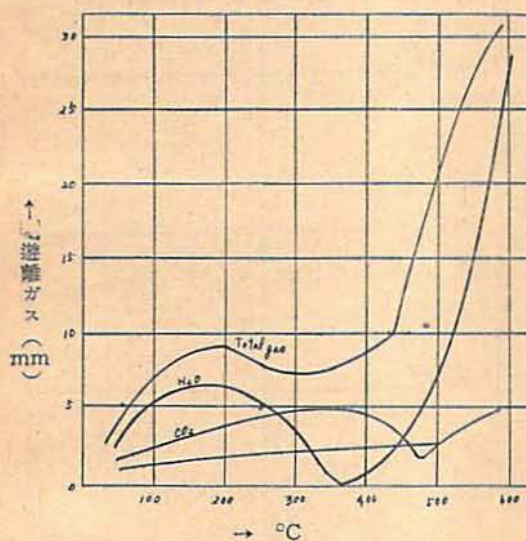
3. 真空に吸引しつつ側管の一端の細い部分をガス栓で切断する。之をガラス容器とともに化学天秤で秤量する。(この時浮力に対する補正をなす。)
4. 真空に對してあるガラス管の一端を折つて室温、室温度の空気を入れ放置して吸湿せしめる。
5. 70°C~75°Cにて5時間乾燥後秤量する。
6. 更に同温度にて5時間乾燥後秤量する。
7. その後硝酸アンモニアを棄てて容器の重量、内容積、比重等を測定する事によつて、容器のうける浮力、試料のうける浮力、等を算出する。別に空容器にて之



第 10 図



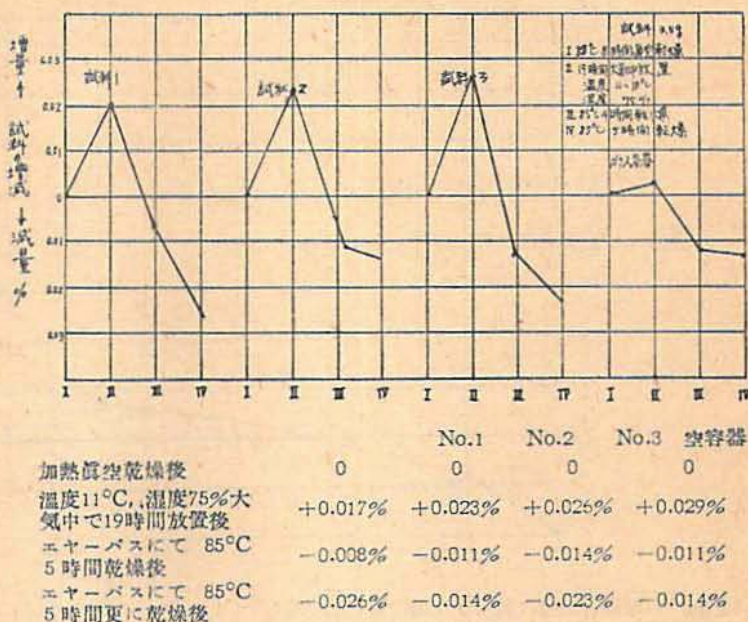
第 11 図



と同様の実験を行つて、ガラス壁に附着するガスの影響をしらべる。ガラス壁に附着するガス量は忽せに出来ない。各温度にてガラスのガス放出は第11図の如くなる。

即ち 200°~300°Cにて表面に吸着せられたガスは遊離する。そしてそれ以上の温度にてはガラス内部に含有せられるガスが遊離する事を示している。その結果次の如くなつた。加熱真空乾燥をなした試料の重量を基準として他の重量の増減をグラム数で表はす。但し試料は約 3gにて三本並行試験の結果である。

第 12 図



加熱真空乾燥後、吸湿せしめた試料がエヤーバス 85°Cにて5時間乾燥すると前よりも減量して居り、更に5時間乾燥すると、更に減量しているのは、硝酸アンモニアの昇華によるものと、ガラス表面に附着した水蒸気其他の気体の飛散による為めであるが、上の結果よりみると吸着水分の影響が大きい様である。更に亦乾燥に際して硝酸アンモニアの飛散量との関係を求めた。乾燥試料を径 40mm, 高さ 40mm の秤量瓶に入れ 40°C, 80°C, 90°C, 120°C, 130°C, 170°Cにて各々8時間エヤーバス中で加熱乾燥せしめた。その結果は第13図に示す如く 170°Cの如く融点附近では極めて顕著なる昇華が起る事が分る。

#### 4. 水の吸着

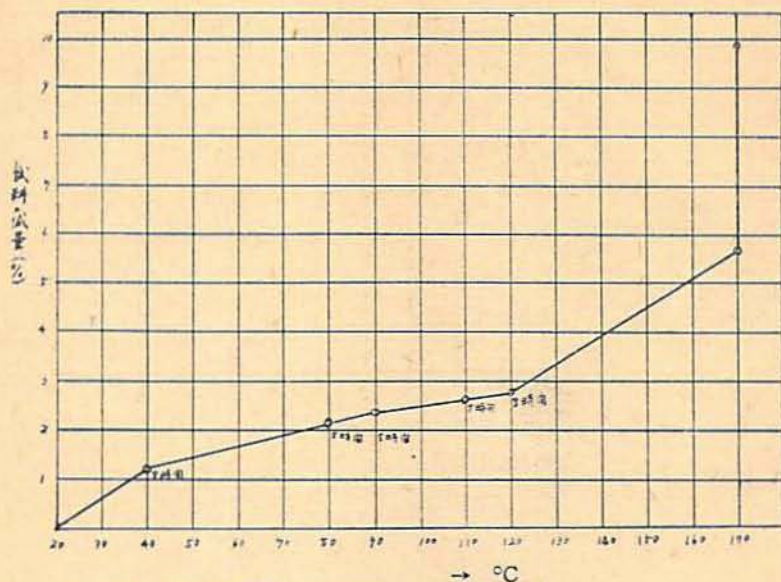
吸湿の第一期は硝酸アンモニア分子の表面へ水分子が吸着することに始まる。イオン結晶の固体表面に於ては静電的電場が存在し、結晶表面の近くに帯電した粒子をもつてくると Coulomb の力が働き粒子は吸着せられる。吸着せられたる分子にはイオン、永久有極分子、一時的有極分子がある。水の如き永久有極分子が電場をもつ結晶表面に来る時は分子は電場の方向に排列する。而して表面よりの吸引力を受ける。

けれども吸引力はイオンの場合よりも小さいのである。何故なれば有極分子の結晶面と反対側にある荷電は結晶面に対して反撥力として働き吸引力と消費する為めである。

結晶の電場内に於ける有極分子のポテンシャルは極



## 第 13 図



小距離  $l$  だけ離れた処に符号が反対で電氣量が等しい荷電を有つから双極子能率  $\mu$  は

$$\mu = l \times \text{荷電}$$

水に於ては  $\mu = 1.8 \times 10^{-18} \text{ e. s. u.}$

食塩の (100) 面の電場は Lenard-Jones-Dent の計算によると第14図の如くなる。ポテンシャルエネルギーは縦軸に  $\mu$  の値を乗じて求める事が出来る。吸着せられたイオンは

$$\frac{r}{a} = 0.6 \sim 0.7$$

に於て平衡にある。

$r$ : 距離

$a$ : 食塩の格子常数

又電場の強さ  $F$  は  $5 \times 10^5 \text{ e. s. u.}$  で之に  $\mu$  を乗ずると、ポテンシャルエネルギーは 12,500cal となる。Polanyi によると有極分子の場合吸引力は単イオンの時の  $\frac{1}{2}$  に当るので [2,500cal がポテンシャルエネルギーとなる。

結晶表面に吸着せられた分子は硝酸アンモニアの格子内に入る事なく表面に拡散してゆくのであつて、かくて溶解を始めて吸湿が進捗してゆく。

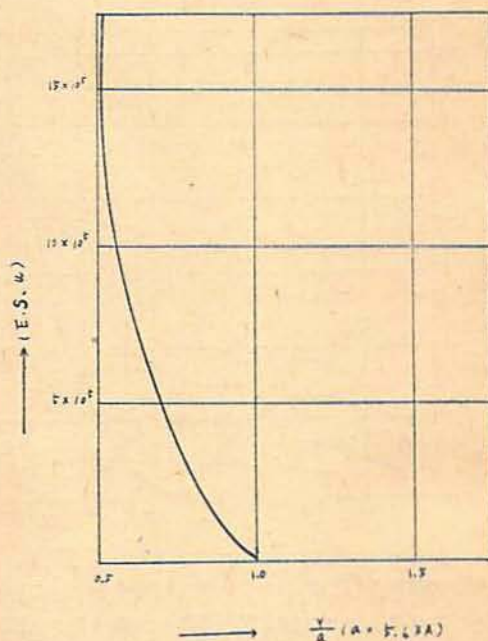
吸着速度は一般 Langmir の吸着式に従う。

$$\frac{dG}{dt} = f S_0 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot P$$

$$G = f S_0 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} t$$

$G$ : 吸着量  $S_0$  はじめの固体の有効面積

第 14 図



$f$ : 吸着速度  $p$  外面の水蒸気圧  
 $M$ : 気体分子量  $T$  吸着時に於ける温度

(訂正) 硝酸アンモニアの物性 (第一報)

第7図は図が逆をむいています。即ち右上角が座標原点であります。