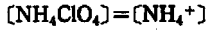
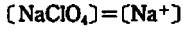
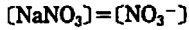


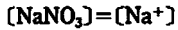
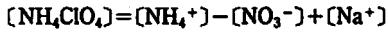
(C)の系においては



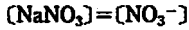
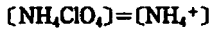
(D)の系においては



4成分系表3の(1)の系では



同表3の(2)の系においては



なお、水分量は全量と全塩量との差として求めた。

また、互変二対塩の平衡を表現する方法には種々の方法⁹⁾¹⁰⁾があるが、先の報告(第4報)¹¹⁾と同様な方法で作図した。

3. 結果および考察

3.1 AP-SP-水3成分系の平衡

AP-SP-水3成分系の平衡状態における飽和溶液および固相を含む溶液の、種々の温度における組成を重量%でTable 1に示した。この中から40℃における状態図をFig. 1に示した。図中の白丸は飽和溶液の組成を、黒丸は固相を含む溶液の組成を示す。両者が平衡状態にあり、2つの点を結ぶ対応線(Tie line)と正三角形の交点がある、その溶液と平衡にある固相を示す。これらをTable 1の最後の列にまとめた。

上記2つの点を結ぶ対応線は三角形の頂点Cに集まるので、この系に存在する固相の1つはAPである。

Table 1 Solubility data for the ternary system $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Temp. (°C)	Liquid phase (Wt.%)			Wet solid phase (Wt.%)			solid phase
	NH_4ClO_4	NaClO_4	H_2O	NH_4ClO_4	NaClO_4	H_2O	
40	0	71.5	28.5	—	—	—	SPH*
	1.6	71.3	27.1	33.6	54.0	12.4	SPH + NH_4ClO_4
	1.9	63.4	34.7	36.3	41.5	22.2	NH_4ClO_4
	4.8	51.2	44.0	64.4	19.2	16.4	NH_4ClO_4
	12.3	25.5	62.2	69.8	8.1	22.1	NH_4ClO_4
	26.1	0	73.9	—	—	—	NH_4ClO_4
30	0	67.8	32.2	—	—	—	SPH
	1.5	67.5	31.0	27.7	54.5	17.8	SPH + NH_4ClO_4
	2.0	57.0	41.0	62.8	21.9	15.3	NH_4ClO_4
	5.0	44.2	50.8	58.2	18.8	23.0	NH_4ClO_4
	10.8	22.3	66.9	69.9	6.9	23.2	NH_4ClO_4
	22.0	0	78.0	—	—	—	NH_4ClO_4
0	0	62.1	37.9	—	—	—	SPH
	1.3	62.1	36.6	24.7	51.6	23.7	SPH + NH_4ClO_4
	2.0	49.4	48.6	54.4	22.9	22.7	NH_4ClO_4
	3.9	31.1	65.0	65.0	10.3	24.7	NH_4ClO_4
	6.0	15.1	78.9	70.4	4.5	25.1	NH_4ClO_4
	10.6	0	89.4	—	—	—	NH_4ClO_4
-15	0	57.6	42.4	—	—	—	SPH
	1.1	57.5	41.4	18.5	53.5	28.0	SPH + NH_4ClO_4
	1.4	45.7	52.9	52.5	21.9	25.6	NH_4ClO_4
	1.6	39.1	59.3	52.7	18.0	29.3	NH_4ClO_4
	2.3	30.9	66.8	40.2	16.3	43.5	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
	0	36.9	63.1	—	—	—	H_2O

*SPH; $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Invariant point data for the ternary system of $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Temperature; -35°C

Composition; NH_4ClO_4 0.5Wt.%, NaClO_4 53.2Wt.%, H_2O 46.3Wt.%

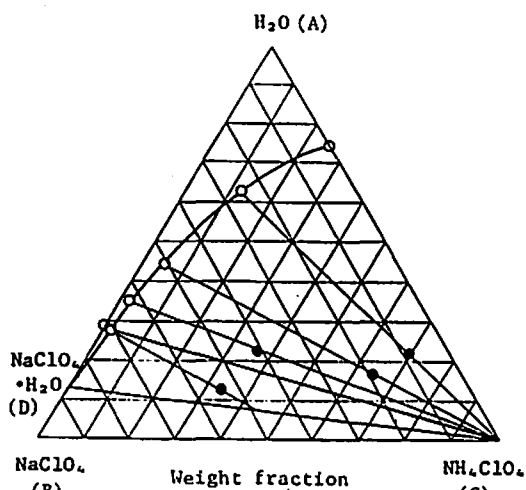


Fig. 1 Phase diagram for the system sodium nitrate ammonium perchlorate-water at 40°C

一方、SP側はSPの溶解度がAPのそれにくらべて非常に大きく、SPが固相として存在する扇形が小さいために、実験的に対応線の集まる点を求めるのは困難である。SP-水2成分系の状態図¹²⁾によると、この系にはSPの1水塩($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、以下SPHと略記)が存在し、この塩の無水塩への転移点(包晶点; Peritectic point)は50.8°Cであるから40°CではSPHとして安定である。したがってFig. 1の辺AB上の点Dに集まることになる。SPHの存在はX線回折法により確認したのでSP側の安定な固相はSPHである。さらに0°C以下では、上記2種の塩に加えて氷が存在する。

この系の種々の温度における溶解度曲線をFig. 2に示した。いずれの温度においても等温不変点はSP側にかたよっている。これは上に述べたようにSPの溶解度にくらべてAPのそれが極端に小さいためである。2種の等温不変点を結ぶ曲線の交点で3成分系共融組成を予測するのが常法であるが、この系ではそれが困難であるから1本の等温不変点を結ぶ曲線の延長線上の組成の混合物を数種作り、冷却曲線法によって3成分系の共融点を決定した。その結果、共融組成(点E)はAP0.5%、SP53.2%、水46.3%で、共融温度は-35°Cであった。

3.2 SN-SP-水3成分系の平衡

SN-SP-水3成分系の平衡状態における前項と同様な溶解度データをTable 2に示し、この中から-15°Cにおける状態図をFig. 3に示した。この系における固相は、前項と同様に水と1種の塩(SN)と1種の含水塩(SPH)であることがわかる。この系ではSNの溶解

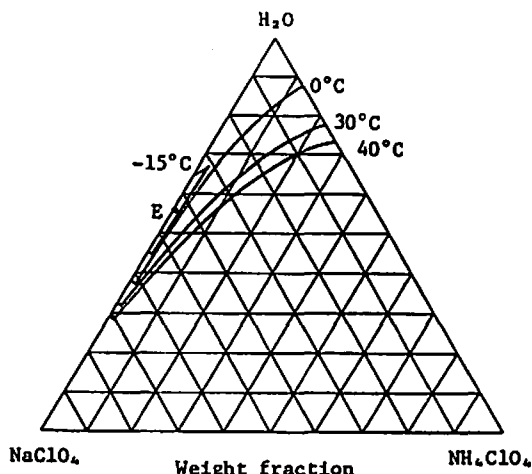


Fig. 2 Solubility curves for the system sodium nitrate ammonium perchlorate-water at various temperatures

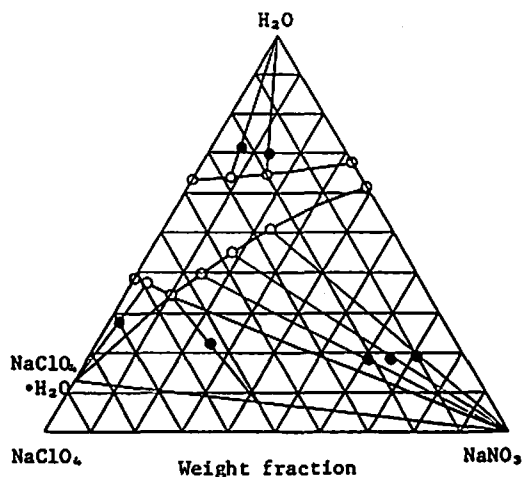


Fig. 3 Phase diagram for the system sodium perchlorate sodium nitrate-water at -15°C

度がAPほど小さくないので、三角形の一辺上(SPH)に対応線が来ることを確認した。

Fig. 4には種々の温度における溶解度曲線を示した。この系では常法によって3成分系共融組成を予測し、冷却曲線法によって確認することが出来た。その結果共融組成はSP48.8%、SN10.0%、水41.2%で、共融温度は-46°Cであった。この温度は、これまでに検討した3成分系共融温度にくらべて(AN-Ca(NO₃)₂-H₂O; -39°C⁶⁾, AN-モノメチルアミン硝酸塩-水; -31°C¹³⁾)最も低い。これはSPの溶解度が大きいことによるもので、特に低温(約25°C以下)領域の溶解度がANよりも大きい¹²⁾ことは注目に値する。

Table 2 Solubility data for the ternary system $\text{NaNO}_3\text{-NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Temp. (°C)	Liquid phase (Wt.%)			Wet solid phase (Wt.%)			solid phase
	NaNO_3	NaClO_4	H_2O	NaNO_3	NaClO_4	H_2O	
40	0	71.5	28.5	—	—	—	SPH*
	4.4	66.8	28.8	2.4	78.3	19.3	SPH
	10.6	64.7	24.7	36.5	47.4	16.1	SPH + NaNO_3
	15.8	54.1	30.1	63.0	24.2	12.8	NaNO_3
	24.3	42.8	32.9	70.9	16.9	12.2	NaNO_3
	38.7	18.4	42.9	77.6	7.3	15.1	NaNO_3
	50.8	0	49.2	—	—	—	NaNO_3
30	0	67.9	32.1	—	—	—	SPH
	6.0	65.1	28.9	2.5	80.5	17.0	SPH
	11.6	61.1	27.3	19.4	64.1	16.5	SPH + NaNO_3
	17.2	49.4	33.4	70.1	16.7	13.2	NaNO_3
	22.7	41.1	36.2	66.8	17.9	15.3	NaNO_3
	32.0	25.9	42.1	76.8	8.0	15.2	NaNO_3
	48.4	0	51.6	—	—	—	NaNO_3
0	0	61.8	38.2	—	—	—	SPH
	4.5	60.2	35.3	2.9	70.4	26.7	SPH
	10.7	57.2	32.1	38.5	41.6	19.9	SPH + NaNO_3
	11.1	53.5	35.4	54.3	28.3	17.4	NaNO_3
	21.4	32.0	46.6	70.1	12.8	17.1	NaNO_3
	30.7	19.5	49.8	74.7	7.4	17.9	NaNO_3
	33.9	12.1	54.0	72.6	4.8	22.6	NaNO_3
42.2	0	57.8	—	—	—	NaNO_3	
-15	0	37.9	62.1	—	—	—	H_2O
	8.5	28.8	62.7	6.9	22.5	70.6	H_2O
	15.9	20.1	64.0	13.5	17.1	69.4	H_2O
	33.1	0	66.9	—	—	—	H_2O
	0	61.6	38.4	—	—	—	SPH
	3.8	59.2	37.0	2.6	70.4	27.0	SPH
	10.0	55.8	34.2	25.3	52.4	22.3	SPH + NaNO_3
	13.8	46.7	39.5	61.0	21.1	17.9	NaNO_3
	17.8	37.1	45.1	66.2	15.8	18.0	NaNO_3
	23.7	25.4	50.9	71.1	10.1	18.8	NaNO_3
	38.6	0	61.4	—	—	—	NaNO_3
-25	0	59.9	40.1	—	—	—	SPH
	4.9	55.1	40.0	2.6	69.3	28.1	SPH
	9.6	52.3	38.1	23.2	52.9	23.9	SPH + NaNO_3
	12.9	44.3	42.8	51.6	25.6	22.8	NaNO_3
	17.9	28.5	53.6	38.5	13.2	48.3	$\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	6.4	39.4	54.2	5.3	34.8	59.9	H_2O
	0	48.1	51.9	—	—	—	H_2O

*SPH ; $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Invariant point data for the ternary system of $\text{NaNO}_3\text{-NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Temperature ; -46°C

Composition ; NaNO_3 10.0 Wt.%, NaClO_4 48.8 Wt.%, H_2O 41.2 Wt.%

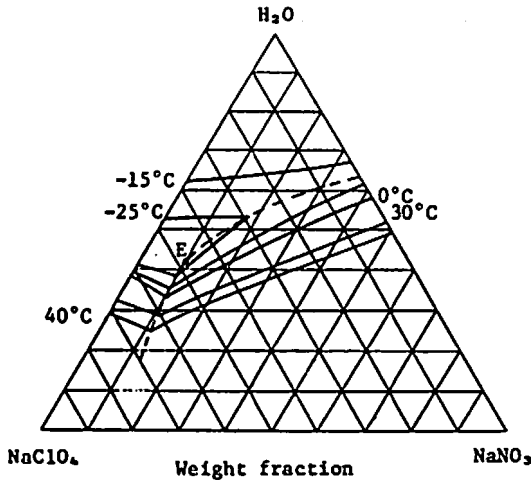


Fig. 4 Solubility curves for the system sodium perchlorate sodium nitrate-water at various temperatures

3.3 AN-SP-水互変二対塩の平衡

AN-SP-水系の平衡状態における飽和溶液および固相を含む溶液の40°Cにおける組成と、飽和溶液と平衡にある固相をTable 3に示し、この結果をFig. 5に示した。4種のイオンを含む溶液は、いずれかの塩をゼロとして他の3塩で表現することが出来るので¹⁰⁾、三角形DAB内の点はC(AN)を0とし、三角形BCD内の点はA(SP)を0として、Table 3はAP-AN-SN系とAP-SN-SPの系で示した。なお、Fig. 5には繁雑になるので固相を含む溶液のプロットを省略した。さらに立面図の水分量はHQ-QP-PEの線にそった飽和溶液中の水分量を、その全塩量の割合で示してある。また、Fig. 5中の各領域に存在する相と、定温および定圧下における自由度をTable 4に示した。

合致溶液の組成は、P点がTable 3の(1)の3行目、Q点が同(2)の3行目の溶液相にあ、数値である。また、先に述べたようにAPの溶解度が小さく、SPの

Table 3 Solubility data for the quaternary system
 $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaClO}_4 = \text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{NaNO}_3$ at 40°C

(1) $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system

Liquid phase (Wt.%)				Wet solid phase (Wt.%)			Solid phase*
NH_4ClO_4	NH_4NO_3	NaNO_3	H_2O^*	NH_4ClO_4	NH_4NO_3	NaNO_3	
11.7	88.3	0	0.305	—	—	—	AP+AN
10.9	78.6	10.5	0.251	51.2	43.8	4.9	AP+AN
10.2	66.0	23.8	0.208	53.8	26.4	19.8	AP+AN+SN
6.6	69.4	24.0	0.230	60.2	1.8	38.0	SN+AN
0	74.3	25.7	0.259	—	—	—	SN+AN
11.8	56.4	31.8	0.295	41.9	16.6	41.5	SN+AP
14.8	47.0	38.2	0.340	50.8	10.7	38.5	SN+AP
19.6	18.7	61.7	0.608	54.9	9.6	35.5	SN+AP
24.7	7.1	68.2	0.672	30.2	3.2	66.6	SN+AP

(2) $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-NaNO}_3\text{-NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system

NH_4ClO_4	NaNO_3	NaClO_4	H_2O^*	NH_4ClO_4	NaNO_3	NaClO_4	Solid phase*
2.2	0	97.8	0.371	—	—	—	SPH+AP
2.3	5.0	92.7	0.365	16.7	3.2	80.1	SPH+AP
2.0	13.5	84.5	0.278	33.4	12.9	53.7	SPH+AP+SN
0	14.1	85.9	0.329	—	—	—	SPH+SN
4.8	21.5	73.7	0.388	35.0	33.8	31.2	SN+AP
6.9	29.7	63.4	0.485	45.1	34.8	20.1	SN+AP
10.5	41.1	48.4	0.565	43.6	47.2	9.2	SN+AP
15.7	53.2	31.1	0.609	27.3	67.7	5.0	SN+AP
23.0	67.5	9.5	0.661	40.0	50.5	9.5	SN+AP

* $\text{H}_2\text{O}/\text{Total salts (Wt./Wt.)}$

AN; NH_4NO_3 , AP; NH_4ClO_4 , SN; NaNO_3 , SPH; $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

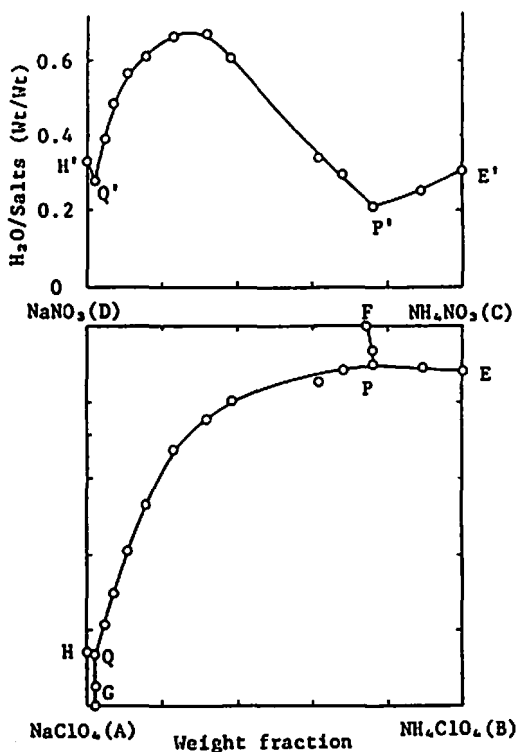


Fig. 5 Phase diagram for the system sodium perchlorate ammonium nitrate-water at 40°C

Table 4 Solid phase and degrees of freedom at isothermal and isobaric conditions in Fig. 5

Area	Solid phase	Degrees of freedom
AGQH	SP	2
BEPQG	AP	2
CFPE	AN	2
DHQPE	SN	2
GQ	SP+AP	1
EP	AN+AP	1
FP	SN+AN	1
HQ	SN+SP	1
PQ	SN+AP	1
P	AP+AN+SP	0
Q	SN+SP+AP	0
G	SP+AP	0*
E	SP+AP	0*
F	SN+AN	0*
H	SN+SP	0*

* Ternary invariant point

SP; NaClO₄, AP; NH₄ClO₄, AN; NH₄NO₃, SN; NaNO₃

溶解度が大きいので、領域BEPQGが広く、同AGQHが極端に小さい。さらに、(1)式の複分解は完全で、SPとANが同時に固相として存在する領域はない。なお、点Q、E、FおよびHは各々3成分系状態図の40°Cにおける等温不変点から決定される。

この図を用いると、水分の移動(蒸発あるいは希しゃく)にともなう飽和溶液の組成変化や固相の状態変化を知ることが出来る¹¹⁾。

3.4 固-液平衡関係の例

含水爆薬あるいはエマルジョン爆薬に利用される組成の例として、SP/AN/H₂Oの重量比が5/95/15および10/90/15の混合物を40°Cで平衡状態に保つときに生じる飽和溶液の組成と、その溶液と平衡にある固相の組成を求めるためにFig. 5のAN側を拡大した図をFig. 6に示した。記号は、Mは混合物、Lは飽和溶液、Sは固相、Wは水分量を示し、添字5は上記前者の混合物に関するもの、10は後者の混合物に関するものである。

すなわち、前者については塩の割合がM₅で示され、その水分量がW₅であり、それから生じる溶液の組成はL₅、固相S₅(ANのみ)である。また溶液と固相の割合は線分S₅M₅対M₅L₅となる。一方、後者については、飽和溶液の組成がPE線上に来るから、固相は点L₁₀とM₁₀を結ぶ直線の延長線と正方形のとの交点S₁₀で示され、溶液と固相の割合はSM対ML(添字10は省略)となる。これから読み取れる組成をTable 5に

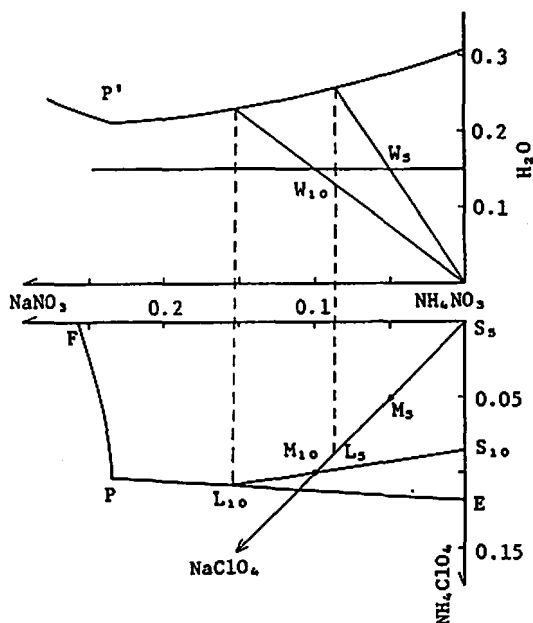


Fig. 6 Composition of liquid and solid phase in equilibrium at 40°C

Table 5 Liquid-Solid equilibrium data for NaClO_4 - NH_4NO_3 - H_2O

Mixtures			Liquid phase			Solid phase	
SP	AN	H_2O	AP	SN	AN	AP	AN
5	95	15	0	8.5	91.5	0	100
10	90	15	4.5	10.8	84.7	8.5	91.5

SP; NaClO_4 , AN; NH_4NO_3 , AP; NH_4ClO_4 , SN; NaNO_3

にまとめた。

4. 結 論

AP-SP-水 3 成分系の平衡状態図を $-15^\circ \sim 40^\circ\text{C}$ の温度範囲で作成した。3 成分共融組成は AP 0.5%, SP 53.2%, H_2O 46.3% (wt%) で、共融温度は -35°C であった。

また、SN-SP-水 3 成分系では $-25^\circ \sim 40^\circ\text{C}$ の温度範囲の状態図を作成し、共融組成として SN 10.0%, SP 48.8%, H_2O 41.2% (wt%)、共融温度 -46°C を得た。

さらに、SP-AN-水互変二対塩の 40°C における平衡状態図を作成した。合致溶液の組成を重量%で示すと次の通りである。

SP/AP/SN/ H_2O = 8.5/54.6/19.7/17.2 (点 P)

AP/SN/SP/ H_2O = 1.6/10.6/66.1/21.7 (点 Q)

この図を用いることによって、種々の混合物の平衡状態における溶液の組成や固相の組成を知ることが出来るばかりでなく、水分の移動にともなう両相の組成変化や重量比を知ることが出来る。

文 献

- 1) C. O. Leiber, 内田文宏訳, 工業火薬, 46, 270 (1985)
- 2) 原 泰毅, 秋吉美也子, 中村英嗣, 工業火薬, 49, 152(1988)
- 3) 原 泰毅, 高橋勝彦, 中村英嗣, 竹内文雄, 酒井洋, 長田英世, 工業火薬, 45, 129(1984)
- 4) 日本化学会編, "化学便覧基礎編 II", 丸善(1984) p II-309, p II-310
- 5) 原 泰毅, 秋吉紀子, 中村英嗣, 長田英世, 工業火薬, 48, 8 (1987)
- 6) 中村英嗣, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬, 43, 63(1982)
- 7) 中森一誠, "近代工業化学13, 無機工業化学", 朝倉書店(1970) p199
- 8) 浜口 博, 黒田六郎, 遠藤信也, 分析化学, 7, 409(1958)
- 9) 岡 俊平, "現代無機化学講座 9, 多成分系相律と応用"技報堂(1971) p62, p65, p67
- 10) 中森一誠, "近代工業化学13, 無機工業化学", 朝倉書店(1970) p309
- 11) 原 泰毅, 岩尾淳子, 中村英嗣, 広崎義一, 服部勝英, 長田英世, 工業火薬, 45, 267(1984)
- 12) W. F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds", vol. 2, Ammerican Chemical Society (1965) p1018
- 13) 中村英嗣, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬, 43, 310(1982)

Solubility of Some Nitrates in Aqueous Solution (X)
Phase Equilibrium of Reciprocal Salt pair : Ammonium
Nitrate-Sodium Perchlorate-Water System

by Yasutake HARA*, Miyako AKIYOSHI*
and Hidetugu NAKAMURA*

Phase diagrams of two ternary systems ammonium perchlorate (AP)-sodium perchlorate (SP)-water and sodium nitrate (SN)-SP-water at various temperatures were made by the residual method. Ternary eutectic composition by weight for the former contains 0.5% AP, 53.2% SP, 46.3% H₂O at -35°C, and for the later contains 10.0% SN, 48.8% SP, 41.2% H₂O at -46°C.

Phase relations for the quaternary system of reciprocal salt pair, ammonium nitrate (AN)-SP-water were studied by the residual method at 40°C. In every composition AN could not be found to coexistence with SP in solid. X-ray analysis and phase diagram revealed that the reaction $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaNO}_3 = \text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{NaNO}_3$ proceeds completely.

(*Department of Environmental Science, Kyushu Institute of Technology,
Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Japan)