

硝酸塩の溶解度(第11報)

硝酸アンモニウム-塩化アンモニウム-水系および塩化ナトリウム-
(硝酸ナトリウムまたは塩化アンモニウム)-水 3成分系の相平衡

原 泰毅*, 秋吉紀子*, 縄椎尚子*, 中村英嗣*

互変二対塩である硝酸アンモニウム-塩化ナトリウム-水系の平衡状態図を作成するために必要な3種の3成分系状態図を残留法によって作成した。

-20°~60℃における硝酸アンモニウム-塩化アンモニウム-水 3成分系の状態図を作成し、3成分共融組成(wt%)として NH_4NO_3 27.1, NH_4Cl 12.8, H_2O 60.1を得、共融温度は-22.3℃であった。

次に、-20°~40℃における硝酸ナトリウム-塩化ナトリウム-水の系と、塩化アンモニウム-塩化ナトリウム-水の2つの3成分系について同様な実験を行った。前者の3成分共融組成は NaNO_3 19.6, NaCl 16.4, H_2O 64.0で、共融温度は-23.3℃であった。後者については、共融組成が NH_4Cl 7.9, NaCl 19.1, H_2O 73.0で、共融温度は-24.5℃であった。

これらの系で存在する固相は、0.1℃以下の温度¹⁾で塩化ナトリウムのみが2水塩($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)として安定であり、他の塩の含水塩や複塩の存在は認められなかった。

1. 緒 言

硝酸アンモニウム(以下ANと略記)系爆薬には、その用途に応じて種々の酸化剤や鋭感剤が用いられている。炭鉱爆薬には発破の際のメタンガスや炭じんへの着火を抑制するために、滅熱消炎剤として塩化ナトリウム(以下SCと略記)が加えられる。

現在は、これらの系に水を加えた安全な爆薬が使用されているが、この含水爆薬やエマルジョン爆薬の貯蔵安定性、特に、低温における結晶析出による特性の変化などが問題となる。本研究はAN-SC-水4成分系の相互溶解度を理解するための相平衡状態図を作成するために必要な3成分系状態図の作成を目的としたものである。

上記の4成分系状態図を作成するためには、次の4つの系の3成分系等温不変点の組成が必要である。

- (A) NH_4NO_3 - NaNO_3 - H_2O
- (B) NH_4NO_3 - NH_4Cl - H_2O
- (C) NaNO_3 - NaCl - H_2O
- (D) NH_4Cl - NaCl - H_2O

(A)の系については、すでに完成して報告²⁾した。(B)の系に関しては主としてPruttonらの報告³⁾およびPavlovらの報告⁴⁾があるが、前者は0℃以上の温度のデータのみで低温領域のデータがなく、後者は一部の溶解度曲線が交錯したりして不完全である。(C)の系については0℃以上の温度におけるデータ⁵⁾が、主としてCornecら⁶⁾によって報告されている。さらに、25℃から共融温度までの詳細なデータがKhitrova⁷⁾によって報告されている。(D)の系については-10℃以上の温度におけるデータがJartykoff⁸⁾によって報告されている。

本研究では、(B)~(D)の系の40℃および-10℃における測定結果を重点的に報告し、上記の文献では不十分であると思われる温度範囲のデータと3成分共融点のデータを補足した。

2. 実 験

2.1 試 薬

AN, SC, NH_4Cl (以下ACと略記)および NaNO_3 (以下SNと略記)はいずれも市販の特級試薬を水で再結晶して用いた。

2.2 状態図の作成

3つの3成分系の状態図はいずれも残留法⁹⁾によって作成した。すなわち、各種の塩あるいはその混合物が液底体として存在するような種々の組成の混合物を

1990年4月13日受理

*九州工業大学工学部応用化学教室

〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

TEL 093-871-1931 内線446

作り、ときどきふりまぜながら恒温槽中に4時間以上放置し、飽和溶液および固相を含む溶液とを分析する方法である。3成分系共融温度の決定には冷却曲線法を用いた。

残留法における各塩の濃度は NH_4^+ イオン濃度を NaOH 溶液を用いた導電率滴定法、 NO_3^- イオン濃度を分光々度法(301nm)¹⁰⁾および Na^+ イオン濃度を原子吸光法(330.23nm)によって測定して求めた。いずれの系においても、水分量は全量と全塩量との差として求めた。

3. 結果および考察

3.1 AN-AC-水3成分系の平衡

AN-AC-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組成を重量%でTable 1に示した。上に述べたように、この系に関して報告されたデータはPruttonら³⁾によるものとPavlovら⁴⁾によるものがある。前者は0.4°, 25°, 50°Cにおける測定値で、後者には低温領域のデータも含まれているが完全なものではない。従って、本実験の目的である40°Cおよび-10°Cのデータと、等温不変点の組成が著者らのものと3%以上の異いが見られる-20°Cの値を示した。

この中から-10°C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

Table 1 Solubility data for the ternary system $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$

Temp (°C)	Liquid phase (Wt.%)			Wet solid phase (Wt.%)			Solid phase*
	NH_4NO_3	NH_4Cl	H_2O	NH_4NO_3	NH_4Cl	H_2O	
40	0	32.0	68.0	---	---	---	AC
	12.8	27.1	60.1	6.3	63.6	30.1	AC
	23.8	23.2	53.1	14.7	56.3	29.0	AC
	38.7	17.7	43.7	22.9	51.5	25.6	AC
	65.3	10.0	24.8	59.2	33.0	7.8	AC+AN
	68.1	5.5	26.4	74.2	5.1	20.7	AN
	72.3	0	27.7	---	---	---	AN
-10	0	21.0	79.0	---	---	---	AC
	14.5	17.1	68.5	8.0	52.3	39.7	AC
	29.8	12.9	57.3	16.8	49.2	34.0	AC
	37.0	10.4	52.6	32.8	39.7	27.5	AC+AN
	40.8	4.6	54.6	65.3	3.2	31.5	AN
	44.2	0	55.8	---	---	---	AN
	0	10.7	89.3	---	---	---	H_2O
	6.7	8.9	84.4	5.1	6.6	88.4	H_2O
	14.0	5.1	80.9	8.3	3.2	88.5	H_2O
	24.6	0	75.4	---	---	---	H_2O
-20	14.9	15.3	69.9	9.1	48.9	42.0	AC
	22.4	13.0	64.9	13.3	45.9	40.8	AC
	11.7	16.0	72.4	3.2	22.6	74.2	AC+ H_2O
	29.3	11.2	59.5	21.1	43.4	35.5	AC+AN
	29.8	10.9	59.4	23.4	43.9	32.7	AC+AN
	33.2	6.4	60.3	71.0	2.7	26.3	AN
	34.3	5.4	60.3	41.8	3.1	55.1	AN+ H_2O
	27.4	8.5	64.0	19.5	6.0	74.5	H_2O
	20.5	11.9	67.7	15.1	9.6	75.3	H_2O

*AC; NH_4Cl , AN; NH_4NO_3

Invariant point data for the ternary system of $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$

Temperatur: -22.3°C

Composition (Wt.%): NH_4NO_3 27.1, NH_4Cl 12.8, H_2O 60.1

ひ溶液の組成を示す。両者が平衡状態にあり、2つの点を結ぶ対応線と三角形の交点は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。上記の2つの点を結ぶ対応線は三角形の頂点A、BおよびCに集まるので、この系に存在する固相は水、ACおよびANである。

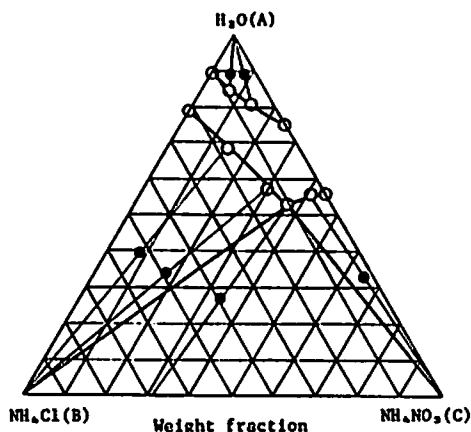


Fig. 1 The system $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ at -10°C

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。この図には著者らが測定した全データをプロットした。3種の等温不変点を結ぶ曲線(破線)の交点より3成分共融組成を予測し、冷却曲線法によって決定した。その結果、共融組成はAN 27.1, AC 12.8, H_2O 60.1 (wt%)で、共融温度は -22.3°C であっ

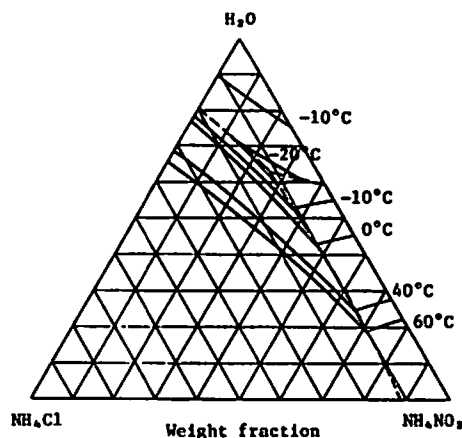


Fig. 2 Solubility polytherm of the system $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$

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

Temp ($^\circ\text{C}$)	Liquid phase (Wt.%)			Wet solid phase (Wt.%)			Solid phase
	NaCl	NaNO_3	H_2O	NaCl	NaNO_3	H_2O	
40	0	51.5	48.5	SN*
	6.3	45.0	48.7	2.5	79.4	18.1	SN
	9.2	41.1	49.7	7.2	76.3	16.5	SN+SC*
	10.6	38.6	50.8	56.6	18.7	24.7	SC
	14.2	29.1	56.7	58.5	13.9	27.6	SC
	17.6	20.1	62.3	65.0	8.4	26.6	SC
	21.5	10.6	67.9	66.8	4.6	28.6	SC
	27.1	0	72.9	SC
-10	0	20.0	80.0	H_2O
	4.0	14.0	82.0	3.5	11.0	85.5	H_2O
	9.2	6.7	84.1	7.0	5.7	87.3	H_2O
	12.7	0	87.3	H_2O
	0	40.1	59.9	SN
	4.9	33.9	61.2	2.4	66.3	31.3	SN
	11.2	26.5	62.3	4.3	69.4	26.3	SN
	17.5	20.3	62.2	15.7	60.3	24.0	SN+SCH*
	19.5	14.2	66.3	21.9	13.4	64.7	SCH
	20.9	8.6	70.5	23.1	8.1	68.8	SCH
	25.2	0	74.8	SCH

*SN: NaNO_3 , SC: NaCl , SCH: $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

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

Temperatur: -23.3°C

Composition (Wt.): NaNO_3 19.6, NaCl 16.4, H_2O 64.0

た。先に述べたPavlovら⁴⁾の結果は夫々27.0, 11.4, 61.1%と-22℃である。

3.2 SN-SC-水3成分系の平衡

先に述べたように、この系に関するデータは比較的多くの研究者によって報告^{5)~7)}されているので、4成分系の作図を計画した40℃および-10℃の結果だけをTable 2に示し、Fig. 3およびFig. 4に図示した。

40℃においては、対応線は三角形の頂点BおよびCに集まるので、この温度で存在する固相はSNおよびSCである。一方、-10℃においては頂点AおよびBと辺AC上の一点に集まり、存在する固相は氷およびSNとSCの2水塩(SC 61.9%, H₂O 38.1%, 以下SCHと略記)である。Khitrova⁷⁾によるSC-水2成分系平衡状態図によると、包晶点が0.15℃で、この温度以下での安定な固相は氷とSCHであるから、3成分系においても約0℃以下ではSCHとなる。等温不変点の組成はTable 2の3行目と16行目の組成であり、

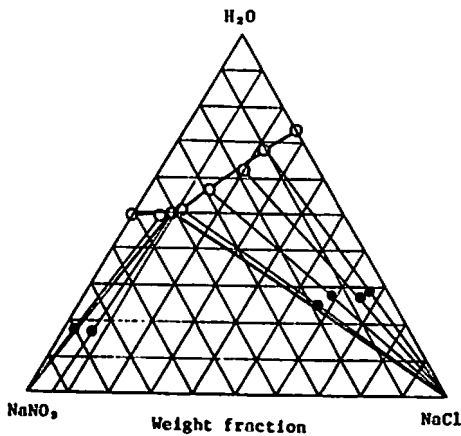


Fig. 3 The system NaNO₃ - NaCl - H₂O at 40°C

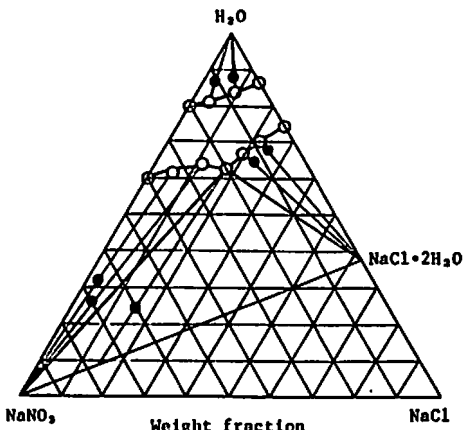


Fig. 4 The system NaNO₃ - NaCl - H₂O at -10°C

40℃のLeatherら¹¹⁾の値(SN 37.8, SC 11.1, H₂O 51.1%)とは少し異なり、-10℃のKhitrova⁷⁾の値(SN 21, SC 16.5, H₂O 62.5%)とは類似している。

40℃および-10℃以外の詳細なデータは省略したが、種々の温度で測定した溶解度曲線をFig. 5に示した。前項と同様にして3成分共融点を決定し、共融組成としてSN 19.6, SC 16.4, H₂O 64.0%を得、共融温度は-23.3℃で、先のKhitrova⁷⁾の-24.4℃より少し高い結果を得た。

3.3 AC-SC-水3成分系の平衡

AC-SC-水3成分系の平衡状態における溶解度データをTable 3に示し、この中から-10℃における状態図をFig. 6に示した。この系における固相は前項と同様に氷と1種の塩(AC)と1種の含水塩(SCH)であることがわかる。Fig. 7には種々の温度における溶解度曲線を示した。40℃における等温不変点が他の温度のものとかげはなれた点にあるのは、SCの固

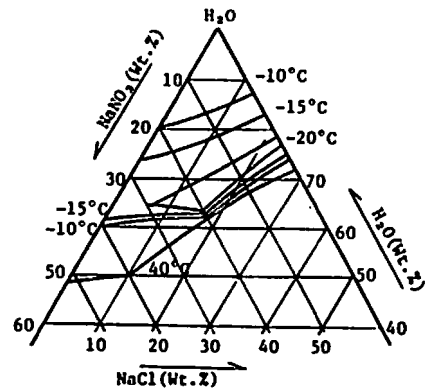


Fig. 5 Solubility polytherm of the system NaNO₃ - NaCl - H₂O

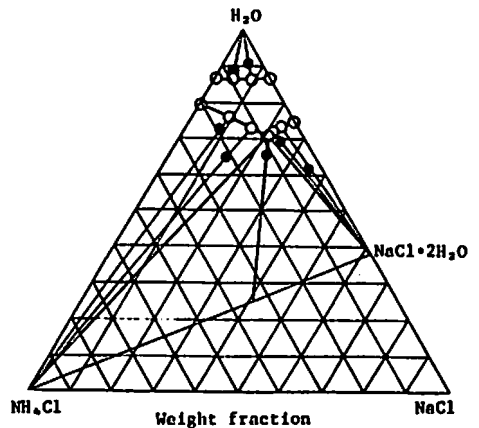


Fig. 6 The system NH₄Cl - NaCl - H₂O at -10°C

Table 3 Solubility data for the ternary system $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

Temp (°C)	Liquid phase(Wt.%)			Wet solid phase(Wt.%)			Solid phase*	
	NaCl	NH_4Cl	H_2O	NaCl	NH_4Cl	H_2O		
40	0	31.8	68.2	AC*	
	7.3	25.0	67.7	5.4	43.2	51.4	AC	
	14.1	20.4	65.5	28.6	17.4	54.0	AC+SC*	
	17.6	14.1	68.3	40.9	9.8	49.3	SC	
	21.1	8.7	70.2	38.6	6.4	55.0	SC	
	27.1	0	72.9	SC	
- 10	0	12.6	87.4	H_2O	
	4.1	9.2	86.7	3.6	8.2	88.2	H_2O	
	9.4	4.3	86.3	6.3	2.9	90.8	H_2O	
	12.7	0	87.3	H_2O	
	0	20.5	79.5	AC	
	9.1	14.8	76.1	8.9	18.2	72.9	AC	
	15.3	11.8	72.9	13.7	21.2	65.1	AC	
	20.6	8.6	70.8	22.7	10.9	66.4	AC+SCH	
	20.9	7.6	71.5	23.3	7.2	69.5	SCH	
	23.0	4.3	72.7	25.4	4.1	70.5	SCH	
	25.2	0	74.8	SCH	
	- 15	0	15.6	84.4	H_2O
		5.0	12.3	82.7	4.5	11.2	84.3	H_2O
10.2		7.2	82.6	9.3	6.5	84.2	H_2O	
16.8		0	83.2	H_2O	
0		20.0	80.0	AC	
9.0		14.1	76.9	8.0	25.3	66.7	AC	
15.1		11.0	73.9	13.2	22.7	64.1	AC	
20.1		8.5	71.4	20.3	11.2	68.5	AC+SCH	
22.7		3.5	73.8	24.1	3.3	72.6	SCH	
24.3		0	75.7	SCH	
- 20		21.6	0	78.4	H_2O
	17.4	4.5	78.1	16.3	4.2	79.5	H_2O	
	14.1	8.0	77.9	13.5	7.7	78.8	H_2O	
	11.9	10.2	77.9	10.6	9.1	80.3	H_2O	
	6.7	14.4	78.9	4.0	13.4	82.6	$\text{H}_2\text{O} + \text{AC}$	
	11.3	12.1	76.6	10.3	17.9	71.8	AC	
	17.1	9.9	73.0	15.9	16.3	67.8	AC	
	19.7	8.3	72.0	26.4	9.6	64.0	AC+SCH	
	21.0	5.7	73.3	25.9	4.6	69.5	SCH	
	22.3	3.0	74.7	27.3	2.6	70.1	SCH	
	23.2	0	76.8	SCH	

*AC : NH_4Cl , SC : NaCl · SCH : $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

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

Temperature ; - 24.5°C

Composition (Wt.%) ; NH_4Cl 7.9, NaCl 19.1, H_2O 73.0

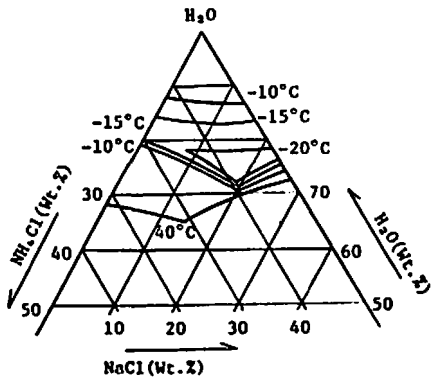


Fig. 7 Solubility polytherm of the system NH_4Cl - NaCl - H_2O

相が40°Cでは無水塩、0°C以下では2水塩となっているからである。この系の3成分共融点は、SC 19.1, AC 7.9, H_2O 73.0%, -24.5°Cであった。

4. 結 論

AN-AC-水3成分系の状態図を60°Cから共融温度までの温度範囲で作成し、SH-SC-水およびAC-SC-水の2つの3成分系については40°Cから共融温度までの範囲で状態図を作成した。

これらの系においては、0°C以下の温度でSCが2水塩を作るほか、その他の複塩、固溶体あるいは含水塩は認められなかった。

文 献

- 1) W. F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds", vol. 2, American Chemical Society (1965) p 958
- 2) 中村英嗣, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬, 43, 63 (1982)
- 3) C. F. Prutton, J. C. Brosheer and S. H. Maron, J. Am. Chem. Soc., 57, 1656 (1935)
- 4) B. A. Pavlov, N. A. Butovich and A. G. Bergmann, Compt. Rend. Akad. Sci. URSS, 39, 265 (1943)
- 5) W. F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds", vol. 2, American Chemical Society (1965) p 976
- 6) E. Cornec and A. Chretien, Caliche, 6, 358 (1924)
- 7) N. N. Khitrova, Zh. Prikl. Khim., 27, 1281 (1954)
- 8) M. M. Jarlykoff, *ibid.*, 7, 902 (1934)
- 9) 中森一誠, "近代工業化学13無機工業化学", 朝倉書店 (1970) p 199
- 10) 浜口 博, 黒田六郎, 遠藤信也, 分析化学, 7, 409 (1958)
- 11) J. W. Mukerji, Mem. Dept. Agr. India. Chem. Ser., 3, 177 (1913)

Solubilities of Some Nitrates in Aqueous Solution (XI)

The Ternary Systems $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ and NaCl-
 $(\text{NaNO}_3 \text{ or } \text{NH}_4\text{Cl})\text{-H}_2\text{O}$

by Yasutake HARA*, Noriko AKIYOSHI*, Naoko NAWACHI*
and Hidetsugu NAKAMURA*

The phase diagram for the ternary system ammonium nitrate (AN)-ammonium chloride (AC)-water was determined from 60°C to the melting point. The ternary eutectic temperature, measured for a mixture containing 27.1, 12.8 and 60.1 wt. % of AN, AC and H₂O respectively was found to be -22.3°C

For the ternary system sodium nitrate (SN)-sodium chloride (SC) -water and AC-SC-water, the phase diagrams were also determined in the temperature range of 40°C to melting point. The ternary eutectic compositions and temperatures were found to be SN 19.6, SC 16.4, H₂O 64.0, wt. % -23.3°C for the former and AC 7.9, SC 19.1, H₂O 73.0 wt. %, -24.5°C for the latter respectively.

The results indicated no complex salt, solid solution, or hydrate formation except $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at the temperature below about 0°C.

(*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Sensui-machi, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Japan)
