

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of ammonium nitrate-sodium chlorate mixtures

ANにSCを種々の割合で混合した試料のX線回折図をFig. 1に示した。図中に過剰なANの回折ピークの他にACおよびSNによる回折ピークが認められ、次式の複分反応が生じていることがわかる。



固体同士を機械的に混合した試料であるが、ANの吸湿性にもづく水分の介在で、(1)式の反応が容易におこることは、Fig. 1—(4)の等モル混合物の回折図から明らかである。したがって、不安定なAC固相の生成条件を知ることが重要となる。

3. 2 AN—SC—水系の平衡状態図

AN—SC—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℃と0℃における組成(Wt%)と、飽和溶液と平衡にある固相をTable 1に示し、この結果をFig. 2に図示した。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

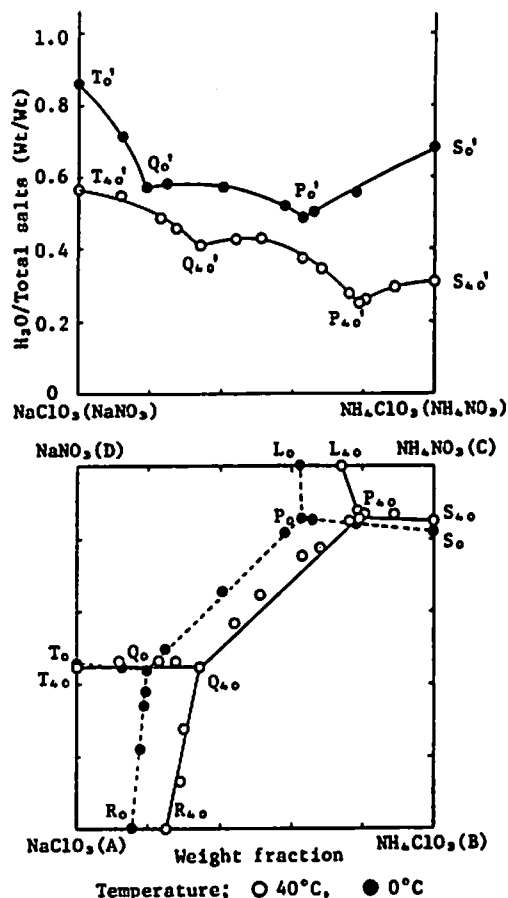


Fig. 2 Phase diagram for the system sodium chlorate-ammonium nitrate-water at 40°C and 0°C

ことが出来るので⁴⁾、三角形DAB内の点はC(AN)を0とし、三角形BCD内の点はA(AC)の濃度を0として、Table 1はSC—AC—SN系とAN—AC—SNの系で表示した。なお、Fig. 2には複雑になるので固相を含む溶液の組成を示すプロットを省略した。

合致溶液(PおよびQ点)の組成はTable 1の各系の最後の行に示されている。また、Fig. 2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 2に示した。前報¹⁾に示したようにACの溶解度が小さいことから、ACが固相として存在する領域が広い。また、この系では完全に(1)式の複分反応がおこり、SCとANが同時に固相として存在する領域はない。なお、3成分系のデータは前報¹⁾(点R, SおよびTの組成)および第1報²⁾(点Lの組成)において求めたものである。

立面図はTQ—QP—PSの線にそった飽和溶液中

Table 1 Solubility data for the quaternary system $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaClO}_3 = \text{NH}_4\text{ClO}_3 + \text{NaNO}_3$

(1) $\text{NaClO}_3\text{-NH}_4\text{ClO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 40°C

Liquid phase (Wt. %)				Wet solid phase (Wt. %)			Solid
NaClO_3	NH_4ClO_3	NaNO_3	H_2O^*	NaClO_3	NH_4ClO_3	NaNO_3	
75.2	24.8	0	0.650	—	—	—	SC + AC
58.0	29.0	13.0	0.663	82.6	14.4	3.1	SC + AC
42.8	30.0	27.2	0.571	69.6	17.8	12.5	SC + AC
55.4	0.	44.6	0.565	—	—	—	SC + SN
41.9	11.9	46.2	0.549	52.2	6.4	41.5	SC + SN
31.2	22.7	46.1	0.485	44.3	14.2	41.4	SC + SN
26.1	27.8	46.1	0.475	45.5	16.5	38.1	SC + SN
0.	43.7	56.3	0.424	—	—	—	AC + SN
21.7	34.1	44.2	0.410	28.2	23.6	48.2	SC + AC + SN

(2) $\text{NH}_4\text{ClO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 40°C

NH_4NO_3	NH_4ClO_3	NaNO_3	H_2O^*	NH_4NO_3	NH_4ClO_3	NaNO_3	
85.1	14.9	0	0.307	—	—	—	AC + AN
75.6	13.3	11.0	0.296	87.1	12.9	—	AC + AN
67.0	13.2	19.2	0.259	81.1	17.5	1.4	AC + AN
74.3	0.	25.7	0.260	—	—	—	AN + SN
66.3	12.5	21.2	0.261	79.0	3.8	17.2	AN + SN
61.5	15.1	23.5	0.275	25.5	18.7	55.8	AC + SN
45.8	22.3	31.9	0.346	12.5	47.0	40.5	AC + SN
38.0	24.7	37.2	0.373	11.0	52.9	36.2	AC + SN
15.3	35.5	49.2	0.427	4.7	45.9	49.4	AC + SN
63.8	14.5	21.7	0.251	79.7	10.9	9.4	AC + AN + SN

(3) $\text{NaClO}_3\text{-NH}_4\text{ClO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 0°C

NaClO_3	NH_4ClO_3	NaNO_3	H_2O^*	NaClO_3	NH_4ClO_3	NaNO_3	
84.1	15.9	0	0.847	—	—	—	SC + AC
60.1	18.2	21.7	0.752	73.7	12.3	9.0	SC + AC
47.7	18.9	33.4	0.714	61.1	21.6	17.3	SC + AC
42.8	19.7	37.4	0.685	58.6	13.1	28.3	SC + AC
54.4	0.	45.6	0.862	—	—	—	SN + SC
43.1	12.9	44.1	0.714	40.4	16.3	43.4	SN + SC
26.1	24.7	49.2	0.581	16.2	37.9	46.0	AC + SN
37.5	19.6	42.9	0.571	37.4	19.8	42.7	SC + AC + SN

(4) $\text{NH}_4\text{ClO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 0°C

NH_4NO_3	NH_4ClO_3	NaNO_3	H_2O^*	NH_4NO_3	NH_4ClO_3	NaNO_3	
82.5	17.5	0	0.682	—	—	—	AC + AN
63.2	15.5	21.3	0.555	67.1	21.5	11.5	AC + AN
51.0	14.8	34.2	0.500	53.2	23.8	23.1	AC + AN
62.8	0.	37.4	0.549	—	—	—	AN + SN
39.7	18.5	41.8	0.518	26.0	33.0	48.4	AC + SN
5.8	34.7	59.4	0.571	3.6	48.0	41.0	AC + SN
48.4	14.6	37.0	0.485	44.5	17.7	37.8	AC + AN + SN

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

SC; NaClO_3 , AC; NH_4ClO_3 , SN; NaNO_3 , AN; NH_4NO_3

Table 2 Solid phase and degrees of freedom at isothermal and isobaric condition in Fig.2

Area	Solid phase	Degrees of freedom
ARQT	SC	2
BSPQR	AC	2
CLPS	AN	2
DTQPL	SN	2
RQ	SC+AC	1
SP	AC+AN	1
LP	AN+SN	1
TQ	SN+SC	1
PQ	AC+SN	1
P	AC+AN+SN	0
Q	AC+SC+SN	0
R	SC+AC	0*
S	AC+AN	0*
L	AN+SN	0*
T	SN+SC	0*

* ternary invariant point

SC; NaClO_3 , AC; NH_4ClO_3 , AN; NH_4NO_3 , SN; NaNO_3

の水の量を示したもので、RQおよびLPの線にそった水の量を示す図は省略した。

3.3 水の移動にともなう組成変化

Fig. 2の平面図との関係を詳細に述べるために、平

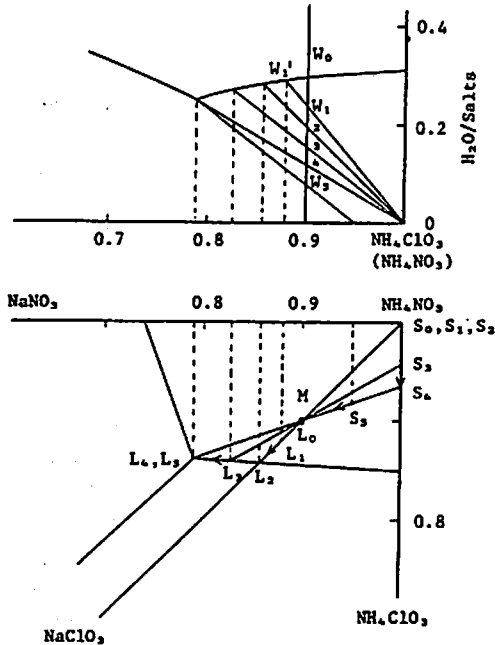


Fig. 3 Composition change of liquid and solid phase with evaporation of water from mixture (1)

衡混合物から水の移動にともなう溶液の組成および固相の組成の変化を Fig. 3 および Fig. 4 に示した。

Fig. 3は Fig. 2の右上部を拡大した図で、SCとANとの混合物が Fig. 2のCLPS面内にある場合である。

組成Mの混合物が飽和状態にあるときの水の量は立面図の W_0 で示される。定温で水を蒸発して W_1 まで減少させたときの飽和溶液の組成は L_1 、析出する固相は S_1 (ANのみ)である。この時の固相と液相

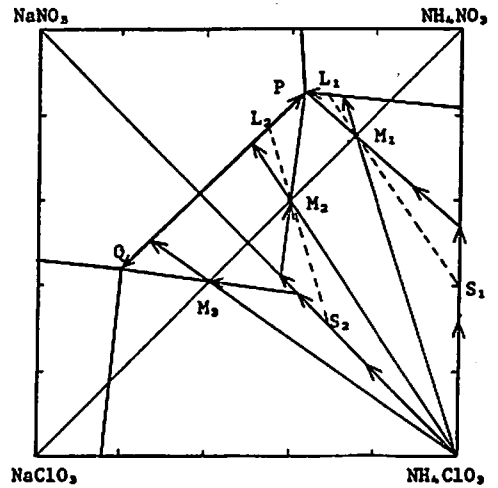


Fig. 4 Composition change of liquid and solid phase with evaporation of water from mixtures (2)

の量的な関係は、立体図における対応線の長さの比 W_1W 対 W_1O で示されるが、立面図はこの対応線を投影したものであるから、実際は立面図の実長の比とはならない。下付きの数字はそれぞれ水量が W にあるときの飽和溶液の組成 L と固相の組成が対応するようにつけてある。

水の量が W_2 になるまで溶液の組成は $L_0 \rightarrow L_1 \rightarrow L_2$ と変化するが、この溶液と平衡にある固相は AN のみである。水量が W_2 より少なくなると固相として AN に加えて AC が析出し始め、溶液の組成は $L_2 \rightarrow L_3 \rightarrow L_4$ (P 点) に移動し、この間、固相の組成は AN ($S_0 \sim S_2$) $\rightarrow S_3 \rightarrow S_4$ に移動する。さらに水を蒸発させると、溶液の組成は点 P で変化しないが固相の組成は S_4 から S_5 と移動し、水を完全に乾固すると M 点となる。

Fig. 4 は固相としてまず AC が析出する場合の組成変化を、立面図を省略して 3 通り示した。混合物 M_1 の溶液から水を蒸発させると溶液の組成は $M_1 \rightarrow L_1 \rightarrow P$ と変化し、それとともなって固相の組成は AC のみから S_1 を経て M_1 に移る。飽和溶液 L_1 と平衡にある固相の組成は S_1 (AN と AC の混合物) で示される。同様に M_2 の混合物は AC の析出後、固相は AC と SN の混合物 (S_2) となり M_2 に到る。溶液の組成は M_2 から L_2 を経て P 点に到る。 M_3 の混合物では、溶液の組成は M_3 から矢印の方向に Q 点に到り、この間、固相は AC から S_2 を経て M_3 となる。

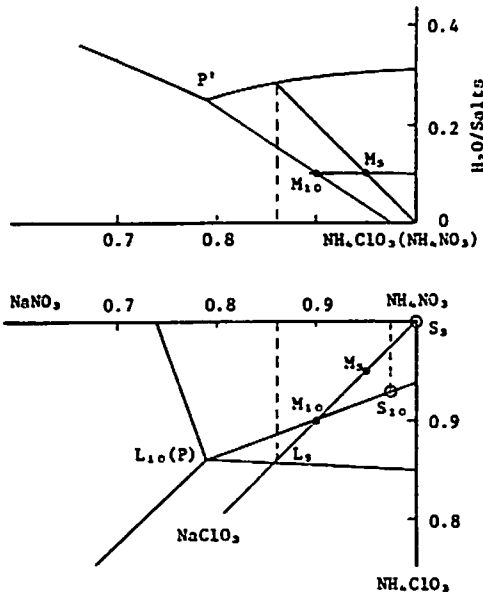


Fig. 5 Composition of liquid and solid phase in equilibrium at 40°C

組成変化が Fig. 3 の径路を取るの SC-AN 混合物の SC 含量が 0~14% (40°C) と 0~16% (0°C) の場合であり、Fig. 4 の M_1, M_2, M_3 の径路をたどるのは、SC 量がそれぞれ 14~20, 20~50, 50~59% (40°C) および 16~30, 30~50, 50~66% (0°C) の場合となる。

3.4 固一液平衡関係の例

SC/AN/ H_2O の重量比が 5/95/10 および 10/90/10 の混合物を、40°C および 0°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の図を Fig. 5 と Fig. 6 に示した。この混合比はエマルジョン爆薬への応用範囲²⁾として重要である。 M は混合物、 L は飽和溶液、 S は固相の組成を示す。

固体混合物中の SC が 5% の場合に存在する固相は、40°C においては AN のみ、0°C では AN と AC の混合物、SC 10% の混合物の場合は、いずれの温度においても AN/AC/SN の混合物となる。それらの組成を Table 3 にまとめた。

飽和濃度以上の酸化剤水溶液がエマルジョンを作ることによって安定化しているが²⁾、エマルジョンが破壊されると Table 3 のように AC が析出する可能性がある。熱および衝撃に対して鋭感な固体 AC が、過剰の AN および水と共存するときには、その感度も著しく低下することは先の報告²⁾に示した通りであるが、AC が析出しない条件下で取扱うことが望ましい。

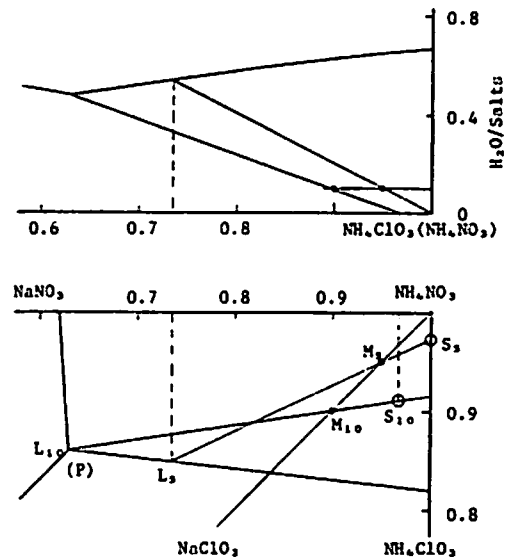


Fig. 6 Composition of liquid and solid phase in equilibrium at 0°C

Table 3 Liquid-Solid equilibrium data for $\text{NaClO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ mixtures
(1) at 40°C

Mixtures			Liquid phase			Solid phase		
NaClO_3	NH_4NO_3	H_2O	NH_4ClO_3	NaNO_3	NH_4NO_3	NH_4ClO_3	NaNO_3	NH_4NO_3
5	95	10	14.0	14.0	72.0	0	0	100
10	90	10	14.0	21.2	64.8	7.2	2.8	90.0
(2) at 0°C								
5	95	10	15.2	26.8	58.0	2.8	0	97.2
10	90	10	14.0	36.8	49.2	9.0	3.2	87.8

4. 結 論

40°Cおよび0°CにおけるSC-AN-水4成分系の状態図を作成した。SCとANとの複分解反応が完全におこり、両者が同時に固相として存在する領域はない。また、この系においては含水塩や複塩の生成は認められない。

合致溶液の組成は、重量%で、SC/AC/AN/ H_2O = 15.4/24.2/31.3/29.1 (40°C), 23.9/12.5/27.3/36.4 (0°C) および AC/AN/SN/ H_2O = 11.6/51.0/17.3/20.1 (40°C), 9.8/32.6/24.9/32.7 (0°C) であった。

これら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、水の移動や温度変化にともなう両相の組成変化を知ることが出来る。

最後に、本稿をまとめるにあたって御指導を賜った中森一誠先生に深謝致します。

文 献

- 1) 原泰毅, 中村英嗣, 広崎義一, 服部勝英, 長田英世, 工業火薬投稿中
- 2) *ibid.*, 45, 87 (1984)
- 3) 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
- 4) 中森一誠, “近代工業化学 13, 無機工業化学”, 朝倉書店 (1970) p307
- 5) 文献3) の p65
- 6) 文献3) の p67
- 7) 中村英嗣, 原泰毅, 長田英世, 工業火薬, 43, 63 (1982)
- 8) 服部勝英, 深津嘉章, 広崎義一, 森伸生, 酒井洋, “工業火薬協会昭和58年度年会講演要旨集” (1983) p7
- 9) 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)

Solubility of some Nitrates in Aqueous Solution (IV)
Phase Equilibrium of Ammonium Nitrate-Sodium Chlorate-Water System

by Yasutake HARA*, Junko IWAO*, Hidetsugu NAKAMURA*,
Yoshikazu HIROSAKI**, Katsuhide HATTORI**, and
Hideyo OSADA*

Phase relations for the quaternary system of reciprocal salt pair, ammonium nitrate-sodium chlorate and water, were studied by the residual method at 0°C and 40°C.

In every composition, NH_4NO_3 could not be found to coexistence with NaClO_3 in solid. X-ray analysis and phase diagrams revealed that the reaction $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaClO}_3 = \text{NH}_4\text{ClO}_3 + \text{NaNO}_3$ proceeds completely. Neither double salts nor hydrated salts are found in solids under the experimental conditions.

We can predict the condition of the formation of very unstable solid NH_4ClO_3 from these diagrams.

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

**Taketoyo plant, Nippon Oil & Fats Co. Ltd., 82 Nishimon,
Taketoyo-cho, Chita-gun, Aichi-ken, Japan)