

硝酸塩の溶解度*

中村英嗣**, 原 泰毅**, 長田英世**

含水爆薬やエマルジョン爆薬の製造や貯蔵条件の検討および性能の評価の基礎的資料を得るためには硝酸塩の水溶液中の溶解度データが必要である。

本実験では、多成分系相平衡としては最も簡単な硝酸イオンを共通イオンとして持つ2種の硝酸塩と水の相平衡について検討した。すなわち、硝酸アンモニウム-硝酸ナトリウム-水 ($-19^{\circ}\sim 40^{\circ}\text{C}$) および硝酸アンモニウム-硝酸カルシウム-水 ($-28^{\circ}\sim 30^{\circ}\text{C}$) 三成分系の平衡状態図を残留法 (Residual Method) により作成した。つづいて、各温度での溶解度曲線を同一の正三角形座標上に図示し、作図法により三成分共融点の組成を決定し、この組成の溶液の熱分析からその温度を決定した。

1. 緒言

含水爆薬やエマルジョン爆薬にはその目的や用途に応じて酸化剤や鋭感剤として種々の硝酸塩が用いられている。この代表的なものは硝酸アンモニウム (以下、硝安と略記する) で、その他に硝酸ナトリウム (硝曹)、硝酸カルシウムおよびモノメチルアンモニウム硝酸塩などが知られている。従って、これら硝酸塩水溶液の溶解度、とりわけ多成分系での相平衡データを得ることはその製造や貯蔵時の条件を検討する際に必要である。

硝安を含む硝酸塩の相平衡については従来よりかなりの報告があるが、多成分系相平衡のうち最も簡単な三成分系についてもその結果の不一致や測定温度範囲などで不充分な点も多い、例えば、硝安-硝曹-水については -20°C から 140°C の広範囲の温度で溶解度データが得られており¹⁾²⁾、その中で Karnaukov¹⁾ は 25°C で複塩の生成を報告しているが Spuntら²⁾ およびその他の研究者はその生成を認めていないなど、結果に若干の相違がある。また、硝安-硝酸カルシウム-水系については $0^{\circ}\sim 40^{\circ}\text{C}$ の溶解度データが Lambergerらや Flatt によって与えられているが³⁾、飽和溶液と平衡にある固相の種類などに若干の混乱も認められている。

本研究では、硝安-硝曹または硝酸カルシウム-水系の硝酸イオンを共通イオンとして持つ2種の塩と水

の三成分共融温度附近の低温より常温附近までの三成分系固液平衡を中心に検討した。

2. 実験

2.1 硝酸塩の水に対する溶解度

硝酸塩の 0°C 以下の溶解度は試料 (硝安、硝曹および硝酸カルシウム) を精秤して一定量の水に溶解し、各種組成の溶液を調製し、その冷却曲線を描くことにより決定した。 0°C 以上の場合には溶解度測定によった。

2.2 硝安-硝曹 (または硝酸カルシウム) -水 三成分系平衡状態図

状態図の作成は三成分を含む試料を $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ で調節できる恒温槽中、所定の温度で4時間放置して平衡に到達させたのち、飽和溶液および固相を含む溶液とを分析する残留法 (Residual Method)⁴⁾ により行った。飽和溶液および固相を含む溶液中の硝酸イオンはその紫外外部吸収 (約 305nm) を利用する吸光光度法で、アンモニウムイオンは水酸化ナトリウム水溶液を用いる電導度滴定法によりそれぞれ定量して硝安および硝酸塩量を決定した。水は全量からの差により求めた。

予備実験から、試料を恒温槽に没して適宜攪拌すると、いずれの温度でも約1時間後から飽和溶液中での硝酸イオンとアンモニウムイオンの量は分析誤差の範囲で一致したので、以後の測定では試料採取を放置後4時間とした。

2.3 三成分共融点の決定

三成分共融点の組成は各温度の状態図を、同一の正三角形座標上に表わし、合致溶液 (Congruent Solution) の組成を外挿して作図法により決定した。その温度は上記の方法で求めた組成の溶液について、島津製作所製の示差走査熱量計 DSC 30L を用いて測定

昭和57年2月8日受理

*この報文を“硝酸塩の溶解度に関する研究 (第1報)”とする。

**九州工業大学環境工学科

〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

TEL 093-871-1931 内線447

した。

3. 結果および考察

3.1 硝酸塩-水二成分系相平衡

硝酸、硝酸曹および硝酸カルシウムの水に対する溶解度データは Seidel 等の文献にまとめられている³⁾⁶⁾。本実験での硝酸-水系の溶解度曲線から決定した共融温度は-16.8°Cで、共融体中の硝酸の量は42.4wt% (文献値³⁾; -16.8°C, 42.4wt%)であった。硝酸曹-水系での共融温度は-18.2°Cで、共融体中の硝酸曹の量は38.1wt%であった。硝酸カルシウム-水系での共融温度は-29.5°Cで、共融体中の硝酸カルシウム量は43.0wt% (文献値⁶⁾; -28.7°C, 42.7wt%)であった。

硝酸カルシウム-水系では55°C以上で無水塩が、43°C以上では三水塩が、43°C以下では四水塩が固相として析出した。Ewingら⁵⁾は三水塩と無水塩の中間領域に準安定相として二水塩の存在を報告しているが、本実験ではその存在は確認できなかった。

3.2 硝酸-硝酸曹-水三成分系平衡状態図

Table 1 に硝酸-硝酸曹-水三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-19°~40°Cの各温度での重量分率で表わした組成を示し、Fig. 1 と Fig. 2 に30°Cおよび-19°Cでの結果を正三角形座標を用いて図示した。

Fig. 1 の白丸印は飽和溶液を、黒丸印は固相を含む

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

1) at 40°C

Liquid phase (wt%)			Wet solid phase (wt%)			Solid
NH_4NO_3	NaNO_3	H_2O	NH_4NO_3	NaNO_3	H_2O	
74.6	0	25.4	—	—	—	AN
67.2	9.4	23.4	78.1	6.7	15.2	"
59.0	20.4	20.6	37.8	51.3	10.9	AN+SN
47.0	26.4	26.6	22.5	65.5	12.0	SN
30.9	34.7	34.4	14.9	69.0	16.1	"
18.2	41.9	39.9	9.1	70.8	20.1	"
0	51.2	48.8	—	—	—	"

2) at 30°C

70.4	0	29.6	—	—	—	AN
67.2	3.5	29.3	69.1	3.0	27.9	"
62.6	9.9	27.5	63.4	9.3	27.3	"
57.7	17.4	24.9	61.9	16.0	22.1	"
55.1	21.4	23.5	46.6	41.5	11.9	AN+SN
50.8	23.2	26.0	42.8	35.8	21.4	SN
31.5	32.1	36.4	30.0	34.9	35.1	"
24.8	34.9	40.3	24.2	37.0	38.8	"
13.9	41.1	45.0	13.1	43.4	43.5	"
0	48.0	52.0	—	—	—	"

3) at 1°C

54.8	0	45.2	—	—	—	AN
49.6	9.4	41.0	60.1	6.9	33.0	"
45.0	16.9	39.1	51.5	14.7	33.8	"
40.5	24.0	35.5	32.5	43.3	24.2	AN+SN
27.2	29.7	43.1	20.3	47.4	32.3	SN
14.8	35.9	49.3	13.7	40.0	46.3	"
0	42.5	57.5	—	—	—	"

4) at -19°C

32.3	17.2	50.5	45.2	14.0	40.8	AN
31.0	21.1	47.9	43.8	16.9	39.3	"
28.2	26.6	45.2	37.2	27.5	35.3	AN+SN
21.1	29.3	49.6	11.4	62.1	26.5	SN
13.8	32.0	54.2	7.5	63.9	28.6	"
3.9	37.3	58.8	2.7	34.7	62.6	SN+H ₂ O
15.4	29.1	55.5	12.1	23.0	64.9	H ₂ O
25.8	20.6	53.6	19.8	16.0	64.2	"
30.1	16.1	53.8	22.4	12.3	65.3	"
34.0	13.4	52.6	36.6	7.8	55.6	H ₂ O+AN

Invariant point data for the ternary system of NH₄NO₃-NaNO₃-H₂O

Temperature -25°C

Composition NH₄NO₃ ; 23.3 ; NaNO₃ ; 29.0 ; H₂O ; 47.7

AN ; NH₄NO₃, SN ; NaNO₃

溶液の組成を示し、これらをつなぐ対応線はこの系で存在する固相を示す。このようにして求めた固相名を Table 1 の最後列に併記した。従って、Fig. 1 から 30°C で存在する固相は硝安と硝曹のみである。Karnaukov²⁾ は 25°C で 2NaNO₃ · NH₄NO₃ の複塩を報告している。しかし、本実験では上述の 30°C での溶解度データ、25°C で 1 週間放置した場合の溶解度データおよびその時析出した固体の減圧乾燥後の粉末 X 線回折からも複塩の存在は確認できなかった。

溶解度曲線は 0°C 以上では正三角形の辺上の純成分の溶解度を示す 2 つの点と合致溶液をつなぐ 2 つの不連続な曲線で示され、0°C 以下では固相として氷が加わるために複雑になる。Fig. 2 の -19°C での状態図では存在する固相は硝安、硝曹および氷で、溶解度曲線は

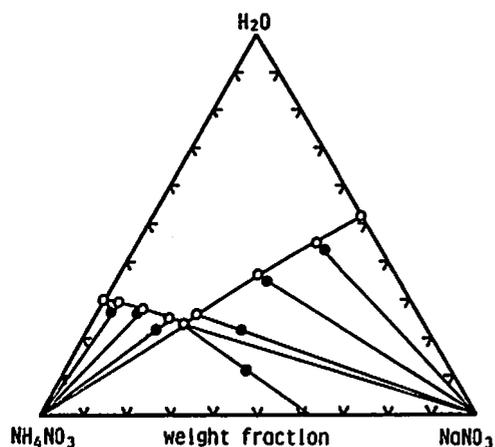


Fig. 1 Phase diagram for the system NH₄NO₃-NaNO₃-H₂O at 30°C

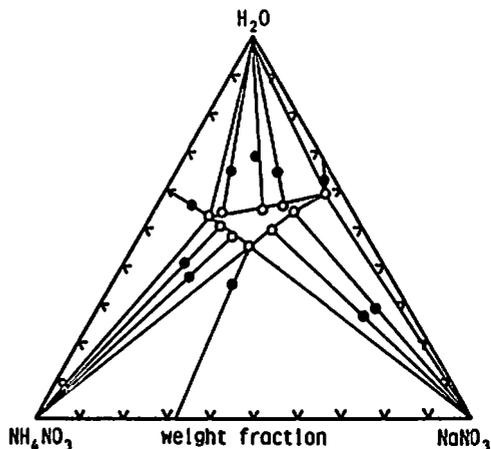


Fig. 2 Phase diagram for the system NH₄NO₃-NaNO₃-H₂O at -19°C

三角形の内部の点で示される。Fig. 3 の同一の正三角形座標上に示した -19° ~ 40°C での状態図の 3 つの合致溶液を示す点を外挿すると一点に収束した。この点の組成は三成分系の不変点で、三成分共融点の組成に相当する。こうして決定した三成分共融点の組成は硝安 23.3 wt%, 硝曹 29.0 wt% および水 47.7 wt% であった。この溶液の熱分析法により決定した三成分共融温度は -25°C であった。

3.3 硝安-硝酸カルシウム-水三成分系平衡状態図

Table 2 に硝安-硝酸カルシウム-水三成分系の -28° ~ 30°C の種々の温度における溶解度データおよび溶液と平衡にある固相名を示し、Fig. 4 と Fig. 5 では

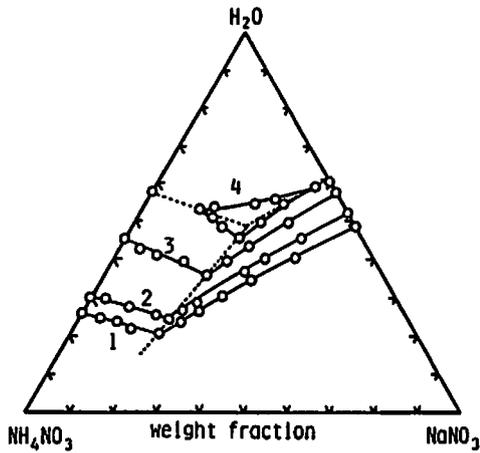


Fig. 3 Phase diagram for the system NH_4NO_3 - NaNO_3 - H_2O
1) 40°C, 2) 30°C, 3) 1°C, 4) -19°C

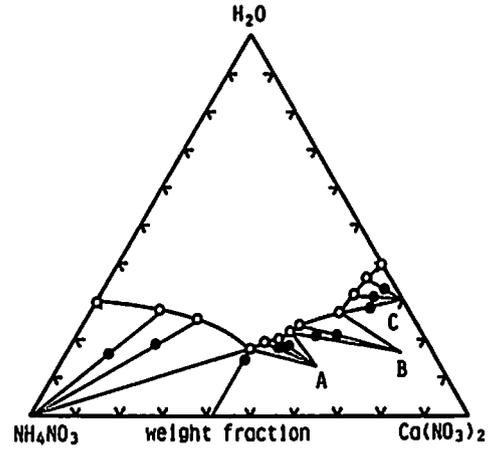


Fig. 4 Phase diagram for the system NH_4NO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O at 30°C
A ; $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
B ; $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
C ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Table 2 Solubility data for the ternary system of NH_4NO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O
1) at 30°C

Liquid phase (wt%)			Wet solid phase (wt%)			Solid
NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	H_2O	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	H_2O	
70.4	0	29.6	—	—	—	AN
56.7	15.5	27.8	74.2	9.6	16.2	"
49.5	25.3	25.2	62.5	18.7	18.8	"
41.0	41.5	17.5	43.8	41.2	15.0	AN+A
37.0	44.1	18.9	34.7	47.9	17.4	A
33.5	46.7	19.8	32.3	49.4	18.3	"
29.9	47.9	22.2	23.8	54.8	21.4	A+B
27.0	49.5	24.6	19.9	59.3	20.8	B
16.1	56.9	27.0	8.5	63.3	28.2	B+C
10.5	57.8	31.7	6.0	63.0	31.0	C
5.6	58.5	35.9	3.1	64.5	32.4	"
0	60.4	39.6	—	—	—	"

2) at 0°C

54.2	0	46.8	—	—	—	AN
47.3	8.2	44.5	69.8	6.1	24.1	"
38.8	23.1	38.1	53.1	17.2	29.7	"
33.2	33.0	33.8	45.3	26.4	28.3	"
30.9	39.2	29.9	36.9	36.5	26.6	"
30.8	42.8	26.4	15.6	56.2	28.2	AN+C
24.0	43.8	32.2	5.7	64.3	30.0	C
14.8	45.0	40.2	6.1	60.2	33.7	"
0	50.5	49.5	—	—	—	"

3) at -10°C

47.1	0	52.9	—	—	—	AN
39.0	11.8	49.2	64.9	7.8	27.3	"
31.6	24.8	43.6	47.5	18.8	33.7	"
26.8	40.8	32.4	27.2	51.7	21.1	AN+C
12.4	43.1	44.5	4.4	60.2	35.4	C
0	47.4	52.6	—	—	—	"
26.2	0	73.8	—	—	—	H ₂ O
13.0	13.4	73.6	8.7	9.1	82.2	"
0	25.4	74.6	—	—	—	"

4) at -20°C

31.6	15.4	53.0	39.9	8.5	51.6	H ₂ O+AN
29.4	19.0	51.6	53.5	12.5	34.0	AN
26.8	25.9	47.3	41.6	20.7	37.7	"
23.9	38.3	37.8	23.1	45.4	31.5	AN+C
13.5	40.2	46.3	8.6	51.2	40.2	C
0	45.5	54.5	—	—	—	"
0	38.0	62.0	—	—	—	H ₂ O
9.6	30.7	59.7	7.7	26.1	66.2	"
16.7	26.2	57.1	15.0	22.5	62.5	"
22.8	22.1	55.1	19.4	19.3	61.3	"

5) at -28°C

0	42.8	57.2	—	—	—	H ₂ O
22.5	30.0	52.5	32.5	24.1	44.4	AN
21.2	34.5	44.3	37.6	28.6	33.8	"
9.8	39.2	51.0	7.1	46.5	46.4	C
0	43.8	56.2	—	—	—	"

Invariant point data for the ternary system of NH₄NO₃-Ca(NO₃)₂-H₂O

Temperature -39°C

Composition NH₄NO₃; 17.4; Ca(NO₃)₂; 34.2, H₂O; 48.4

AN; NH₄NO₃, A; NH₄NO₃ · Ca(NO₃)₂ · 2H₂O, B; NH₄NO₃ · 5Ca(NO₃)₂ · 10H₂O, C; Ca(NO₃)₂ · 4H₂O

30°Cおよび-20°Cの結果を正三角形座標上に示した。

Fig. 4 の30°Cでの状態図から、この温度で存在する固相は硝安と硝酸カルシウム四水塩の他に複塩NH₄NO₃ · Ca(NO₃)₂ · 2H₂O (A) と複塩NH₄NO₃ · 5Ca(NO₃)₂ · 10H₂O (B) であった。0°Cでの安定な固相は硝安および硝酸カルシウム四水塩であった。Fig. 5 の-20°Cの状態図では存在する固相は硝安、硝酸カルシウム四水塩および氷であった。この系の溶液は温度が低下すると、液の粘性が増加し、液底体との分離が困難になるなど物性に著しい変化が認められた。

Fig. 6 の-28°~0°C の状態図上で、3.2 と同様に合致溶液を示す点を結ぶと一点に収束し、三成分共融点を決定できた。その組成は硝安17.4wt%、硝酸カルシウム34.2wt% および水48.4wt%で、その共融温度は-39°Cであった。

Lamberger ら³⁾ は10°~30°Cで安定な固相として硝安、硝酸カルシウム四水塩、複塩Aおよび複塩Bの4種を、0°Cでは準安定な固相として複塩Aおよび複塩Bの存在を報告している。本実験では30°Cでは同様の結果が得られたが、0°Cおよび0°C以下では1週間放置後もこれらの複塩の存在は認められなかった。これ

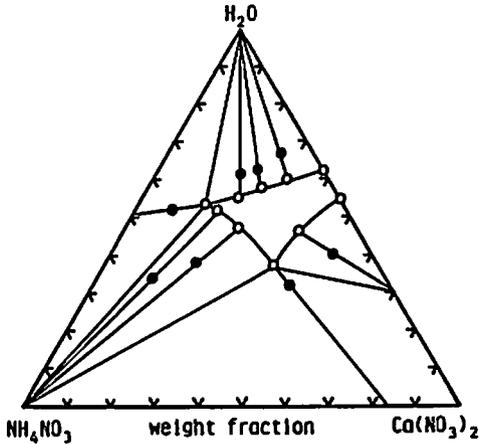


Fig. 5 Phase diagram for the system NH_4NO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O at -20°C

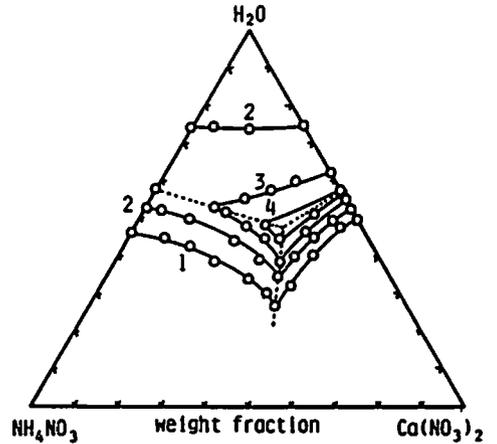


Fig. 6 Phase diagram for the system NH_4NO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O
1) 0°C , 2) -10°C , 3) -20°C , 4) -28°C

は低温での液の粘性が著しく増大するなどその物性変化によるか、低温でのこれら複塩の結晶核の生成と成長が困難であることによると考えられる。

4. 結 論

硝酸-硝曹-水三成分系の $-19^\circ\sim 40^\circ\text{C}$ での溶解度データを得た。この系で存在する固相は硝酸、硝曹および氷(0°C 以下)で、複塩や固溶体の生成は認められなかった。作図法により求めた三成分共融点の組成は硝酸23.3wt%、硝曹29.0wt%、および水47.7wt%で、その温度は -25°C であった。

硝酸-硝酸カルシウム-水三成分系の $-28^\circ\sim 30^\circ\text{C}$ での溶解度データを得た。この系で存在する固相は、 30°C では硝酸、硝酸カルシウム四水塩、複塩Aおよび複塩Bであったが、 0°C 以下では硝酸、硝酸カルシウム四水塩および氷で、複塩の生成は認められなかった。三成分共融点の組成は硝酸17.4wt%、硝酸カルシ

ウム34.2wt%および水48.4wt%で、その温度は -39°C であった。

文 献

- 1) A. S. Karnaukov, Zhur. Obschei Khim., 26, 1027 (1956)
- 2) W. F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compound-Scidel", Vol. 2, Amer. Chem. Soc., 1965, P714
- 3) 文献 2), Vol. 1, P622~623
- 4) 中森一誠, 清山哲郎, 坂井 渡, "近代工業化学13, 無機工業化学", 朝倉書店, 1970, P199
- 5) 文献 2), Vol. 1, P615, Vol. 2, P708, 1065
- 6) H. T. Stephan and T. Stephan, "Solubilities of Inorganic and Organic Compound" Vol. 2, Pergaman Press, 1963, P118

Solubilities of Some Nitrates in Aqueous Solution

by Hidetsugu NAKAMURA*, Yasutake HARA* and Hideyo OSADA*

The slurry explosive or the emulsion explosive contains some nitrates as oxidizer and sensitizer. When we consider the condition of its production or storage, the solubilities of nitrates in aqueous solution are necessary as fundamental data. In this experiment, phase equilibriums of three-component systems consisting of water and two nitrates having a nitrate ion in common were considered as the simplest case of multicomponent equilibrium of nitrates. That is, phase-equilibrium diagrams for the system ammonium nitrate-sodium nitrate-water (-19° -40°C) and ammonium nitrate-calcium nitrate-water (-28° -30°C) were obtained by residual method. Plotting the solubility data at each temperature from the above results on the same triangular diagram, the composition of the ternary eutectic point was determined on this diagram by extrapolation of three congruent solutions. The ternary eutectic temperature was determined by thermal analysis for this solution.

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

Studies on solubilities of nitrates (I)
