

硝酸塩の溶解度(第2報)*

中村英嗣**, 原 泰毅**, 長田英世**

硝酸イオンを共通イオンとしたモノメチルアンモニウム硝酸塩(MAN), 硝酸塩及び水の三成分系平衡状態図を残留法(Residual Method)により作成した。つづいて, 各温度での飽和溶解度曲線から作図法により三成分共融点の組成を決定し, この組成の試料を熱分析し, その温度を決定した。

MAN-硝酸アンモニウム(硝安)-水三成分系平衡状態図は $-26.5^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ の各温度で得られた。いずれの温度でも系に存在する固相は, MAN, 硝安および氷(0°C 以下)で, 複塩や固溶体の存在は認められなかった。三成分共融点の組成はMAN 39.6wt%, 硝安 17.7wt% および水 42.7wt%で, その温度は -31°C であった。

MAN-硝酸ナトリウム(硝曹)-水三成分系平衡状態図は $-27^{\circ}\text{C}\sim 26.5^{\circ}\text{C}$ の各温度で得られた。いずれの温度でも系に存在する固相は, MAN, 硝曹 および氷(0°C 以下)であった。三成分共融点の組成はMAN 40.2wt%, 硝曹 15.8wt% および水 44.0wt%で, その温度は -31°C であった。

1. 緒言

モノメチルアンモニウム硝酸塩(MAN)は硝酸アンモニウム(硝安)などの酸化剤と組み合わせて含水爆薬の液状感剤として利用される例がある¹⁾ MANの物理的または化学的性質に関しては最近かなりの報告があるが²⁾, 硝酸塩を含む系の溶解度データは見当たらない。

前報では, 硝安-硝酸ナトリウム(硝曹)-水および硝安-硝酸カルシウム-水の三成分系相平衡について報告した³⁾。今回は, MAN-硝安-水($26.5^{\circ}\sim 40^{\circ}\text{C}$) および MAN-硝曹-水($-27^{\circ}\sim 26.5^{\circ}\text{C}$)の硝酸イオンを共通イオンとして持つ三成分系相平衡について検討した結果を報告する。

2. 実験

2.1 MANの水に対する溶解度

MANの 0°C 以下の溶解度は試料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 以上の場合は, 固相を含むMANの溶液を恒温槽中で平衡に到達させたのち, 飽和溶液中のMAN濃度を2.3に記述するホルマール法で分析して決定した。

昭和57年4月1日受理

*この報文を“硝酸塩の溶解度に関する研究(第2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

2.2 MAN-硝安-水三成分系平衡状態図

平衡状態図の作成は前報に準じて行ない, 残留法(Residual Method)によった³⁾。

飽和溶液および固相を含む溶液中のアンモニウムイオンとモノメチルアンモニウムイオンは, Dionex社製イオンクロマトグラフィー Model 10を用い, ナトリウムイオンを内部標準物質として分離定量した。すなわち, 10PPMのナトリウムイオンと適当に希釈したMANと硝安を含む溶液を $0.1\mu\text{l}$ 注入して, 陽イオン分離カラムに吸着させたのち, 0.05N の硝酸で溶離させクロマトグラムを得て, 検量線からそれらの濃度を決定した。水は全量からの差で求めた。

2.3 MAN-硝曹-水三成分系平衡状態図

平衡状態図の作製は前述の残留法によった。

飽和溶液および固相を含む溶液中のMANおよび硝曹の量は全硝酸イオン量とMAN量を以下の方法で定量して決定した。すなわち, 硝酸イオン量はその紫外外部吸収(波長 305nm)を利用する吸光度法で, MAN量はホルマリンにより分解後生成した酸を水酸化ナトリウムで中和滴定を行なうホルマール法でそれぞれ定量した⁴⁾。水は全量からの差により求めた。

2.4 三成分共融点の決定

前報³⁾と同様の方法で決定した。

3. 結果および考察

3.1 MANの溶解度

MANの水に対する溶解度曲線をFig. 1に示す。MANの水に対する溶解度は大きい, 水和物の存在

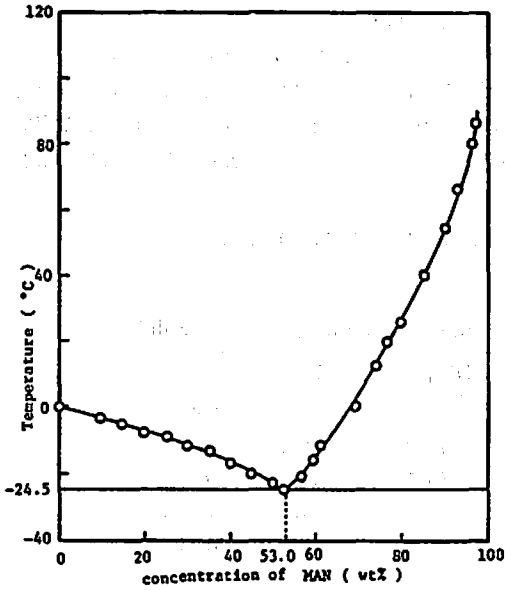


Fig. 1 Phase diagram for the binary system monomethylammonium nitrate-water

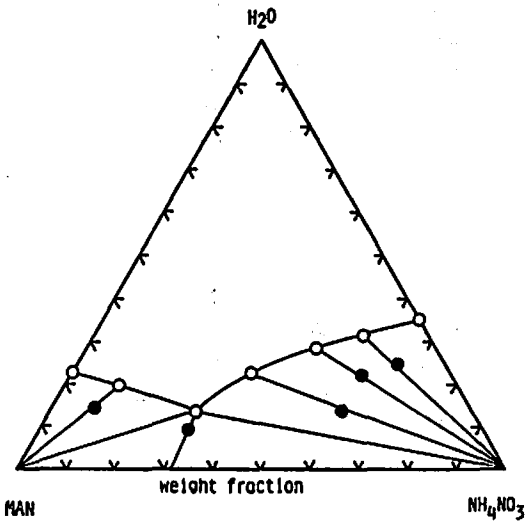


Fig. 2 Phase diagram for the system monomethylammonium nitrate-ammonium nitrate-water at 19.5°C

は認められなかった。この系の共融温度は -24.5°C で、共融組成でのMANの量は53.0 wt%であった。MANの転移温度(76°C)での溶解度曲線の不連続性は認められなかった。

3.2 MAN-硝安-水三成分系平衡状態図

表1にMAN-硝安-水三成分系の平衡状態における重量分率で変わった飽和溶液および固相を含む溶液

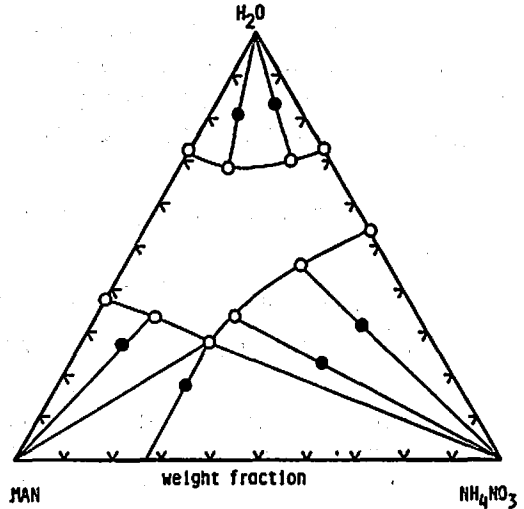


Fig. 3 Phase diagram for the system monomethylammonium nitrate-ammonium nitrate-water at -10°C

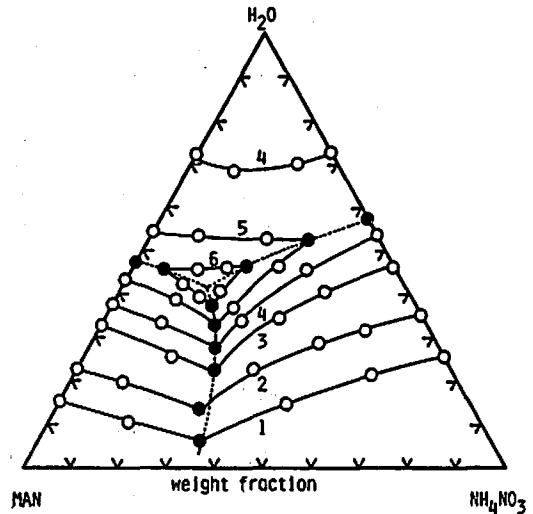


Fig. 4 Phase diagram for the system monomethylammonium nitrate-ammonium nitrate-water
1) 40°C , 2) 19.5°C , 3) 0°C , 4) -10°C
5) -20°C , 6) -26.5°C

の各温度における組成を示した。Fig. 2に 19.5°C での、Fig. 3に -10°C での結果をそれぞれ正三角形座標上に図示した。

Fig. 2中の白丸印は飽和溶液を、黒丸印は固相を含む溶液を示す。これらをつなぐ対応線から、この系に存在する固相を推定し、表1に併記した。従って 19.5°C でこの系に存在する固相はMANと硝安のみである。 0°C 以上で存在する固相は 19.5°C の場合と同様で 0°C 以下では氷が新たに加

わかるが、いずれの温度でも複塩や固溶体の存在は認められなかった。0℃以上の飽和溶解度曲線は純成分の溶解度を示す点と合致溶液 (Congruent Solution) を含む2つの不連続な曲線で示される。0℃以下では新たに氷を固相すると飽和溶解度曲線が加わるために

複雑になり (Fig. 3), -26.5℃の場合は正三角形座標の内部の曲線 (Fig. 4-6) で示されるようになる。

Fig. 4 には -26.5~40℃での飽和溶解度曲線を同一の正三角形座標上に示した。図中の黒丸印で各温度での合致溶液を示す。MAN と水を固相として持つ溶液

Table 1 Solubility data for the system of MAN-NH₄NO₃-H₂O

1) at 40℃

Liquid phase (wt%)			Wet solid phase (wt%)			Solid
MAN	NH ₄ NO ₃	H ₂ O	MAN	NH ₄ NO ₃	H ₂ O	
0	74.6	25.6	—	—	—	AN
17.0	61.5	21.5	12.9	71.0	16.1	"
38.2	47.2	14.6	25.4	64.1	10.5	"
60.1	33.5	6.4	47.8	50.4	1.8	AN+MAN
73.0	16.5	10.5	81.7	11.5	6.8	MAN
85.0	0	15.0	—	—	—	"

2) at 19.5℃

0	65.0	35.0	—	—	—	AN
13.5	55.2	31.3	9.4	65.8	24.8	"
24.8	47.0	28.2	18.4	59.4	22.2	"
40.9	36.9	22.2	26.3	60.0	13.7	"
56.8	30.0	13.2	60.2	30.9	8.9	AN+MAN
69.3	11.1	19.6	76.9	8.9	14.2	MAN
77.2	0	22.8	—	—	—	"

3) at 0℃

0	54.2	45.8	—	—	—	AN
17.4	42.2	40.4	11.7	62.0	26.3	"
29.7	36.3	34.0	19.8	56.7	23.5	"
49.4	28.5	22.1	57.5	25.8	16.7	AN+MAN
56.2	18.5	25.3	67.1	13.7	19.2	MAN
67.5	0	32.5	—	—	—	"

4) at -10℃

0	46.4	53.6	—	—	—	AN
18.5	36.2	45.3	12.9	55.7	31.4	"
37.7	28.5	33.8	25.2	51.8	23.0	"
46.2	26.0	27.8	56.6	26.2	17.2	AN+MAN
54.6	12.1	33.3	64.4	8.4	27.2	MAN
62.3	0.0	37.7	—	—	—	"
0	27.4	72.6	—	—	—	H ₂ O
8.1	22.0	69.9	4.1	12.3	83.6	"
21.5	9.5	69.0	13.5	5.5	81.0	"
27.3	0	72.7	—	—	—	"

5) at -20°C

56.5	0	43.5	—	—	—	MAN
48.9	12.6	38.5	56.3	10.9	32.8	"
43.5	23.7	32.8	55.1	19.2	25.7	MAN+AN
37.9	25.4	36.7	21.3	57.0	21.7	AN
23.2	30.1	46.7	18.4	44.4	37.2	"
14.3	33.0	52.7	7.2	37.4	55.4	AN+H ₂ O
23.0	24.2	52.8	15.7	17.1	67.2	H ₂ O
36.5	9.8	53.7	28.3	7.5	64.2	"
45.5	—	54.5	—	—	—	"

6) at -26.5°C

47.7	6.3	46.0	60.3	4.3	35.4	MAN+H ₂ O
45.7	12.3	42.0	59.7	8.9	31.4	MAN
43.6	17.2	39.2	60.5	12.5	27.0	"
42.4	20.5	37.1	49.2	19.9	30.9	MAN+AN
38.8	20.8	40.4	27.5	44.2	28.3	AN
30.2	23.4	46.4	17.4	24.6	58.0	AN+H ₂ O
35.3	19.3	45.4	26.9	14.1	59.0	H ₂ O
40.8	13.7	45.5	32.8	10.8	56.4	"

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

Temperature; -31°C

Composition; MAN 39.6wt%, NH₄NO₃ 17.7wt%, H₂O 42.7wt%

AN; NH₄NO₃

の合致溶液のMAN-H₂O辺上の点は、MAN-水二成分系の共融組成(MAN; 53.0 wt%)である。同様に、NH₄NO₃-H₂O 辺上の点は、硝安-水二成分系の共融組成(硝安; 42.4wt%)である。各温度での3つの合致溶液を示す点を外挿(図中破線)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、これを三成分共融点の組成とした。共融体中のMANの量は39.6wt%、硝安17.7wt% および水42.7wt%であった。この組成を持つ試料のDSC曲線をFig. 5-1に示した。この融点から決定した三成分系共融温度は -31°C であった。

3.3 MAN-硝安-水三成分系平衡状態図

表2にMAN-硝安-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 $-27^{\circ}\sim -26.5^{\circ}\text{C}$ の各温度における重量分率で表わした溶解度データと、飽和溶液と平衡にある固相名を示した。Fig. 6とFig. 7に 26.5°C および -20°C の結果をそれぞれ正三角形座標上に図示した。Fig. 6とFig. 7の 26.5° および -20°C の状態図から、この系に存在する固相はMAN、硝安および水(0°C 以下)で、複塩や固溶体の生成は認め

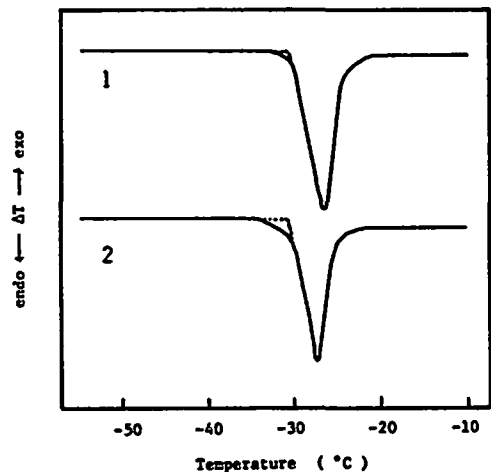


Fig. 5 DSC curves of ternary eutectic mixtures
Sample; 1) 9.6mg of the mixtures of MAN(39.6 wt%), NH₄NO₃(17.7wt%) and H₂O (42.7wt%), 2) 9.4mg of the mixture of MAN (40.2wt%), NaNO₃(15.8wt%) and H₂O(44.0wt%),
heating rate; 5°C/min

Table 2 Solubility data for the ternary system MAN-NaNO₃-H₂O

1) at 26.5°C

Liquid phase (wt%)			Wet solid phase (wt%)			Solid
MAN	NaNO ₃	H ₂ O	MAN	NaNO ₃	H ₂ O	
79.5	0	20.5	—	—	—	MAN
75.6	5.7	18.9	82.2	3.7	14.1	"
71.4	10.9	17.7	64.7	22.8	12.5	MAN+NaNO ₃
53.4	18.0	28.6	24.1	63.4	12.5	NaNO ₃
28.3	30.9	40.8	12.2	70.9	16.9	"
13.8	39.9	46.3	5.5	77.2	17.3	"
0	48.5	51.5	—	—	—	"

2) at 0°C

67.7	0	32.3	—	—	—	MAN
62.2	6.8	31.0	76.4	4.4	19.2	"
56.8	14.2	29.0	51.9	30.2	17.9	MAN+NaNO ₃
42.5	19.7	37.8	15.6	71.1	13.3	NaNO ₃
30.4	25.6	44.0	9.4	76.6	14.0	"
13.5	34.9	51.6	4.6	78.7	16.7	"
0	42.2	57.8	—	—	—	"

3) at -10°C

62.0	0	38.0	—	—	—	MAN
58.7	5.1	36.2	75.9	3.1	21.0	"
53.1	13.8	33.1	60.0	21.9	18.1	MAN+NaNO ₃
43.1	18.6	38.3	18.5	65.6	15.9	NaNO ₃
22.1	27.6	50.3	9.2	69.8	21.0	"
11.2	33.7	55.1	5.6	67.9	26.5	"
0	39.8	60.2	—	—	—	"
24.6	0	75.4	—	—	—	H ₂ O
12.1	11.7	76.2	8.6	8.2	83.2	"
0	23.0	77.0	—	—	—	"

4) at -20°C

57.2	0	42.8	—	—	—	MAN
52.3	6.5	41.2	68.7	4.0	27.3	"
45.5	16.1	38.4	61.1	19.3	19.6	MAN+NaNO ₃
30.8	22.3	46.8	10.7	73.7	15.6	NaNO ₃
20.9	26.4	52.7	8.1	71.2	20.7	"
6.9	34.4	58.7	2.0	57.6	40.4	NaNO ₃ +H ₂ O
12.1	29.6	58.2	9.2	22.7	68.1	H ₂ O
27.3	16.1	56.6	21.5	12.5	66.0	"
44.1	0	55.9	—	—	—	"

5) at -27°C

48.3	5.8	45.9	66.0	2.0	32.0	MAN+H ₂ O
44.8	11.1	44.1	65.7	5.8	28.5	MAN
41.8	16.3	41.9	47.6	24.5	27.9	MAN+NaNO ₃
37.1	18.6	44.3	16.3	64.5	19.2	NaNO ₃
30.1	21.3	48.6	14.1	49.4	36.5	NaNO ₃ +H ₂ O
34.1	18.0	47.9	28.0	15.2	56.8	H ₂ O
40.2	12.8	47.0	32.7	10.4	56.9	"

Invariant point data for the ternary system MAN-NaNO₃-H₂O

Temperature; -31°C

Composition; MAN 40.2wt%, NaNO₃ 15.8wt%, H₂O 44.0wt%

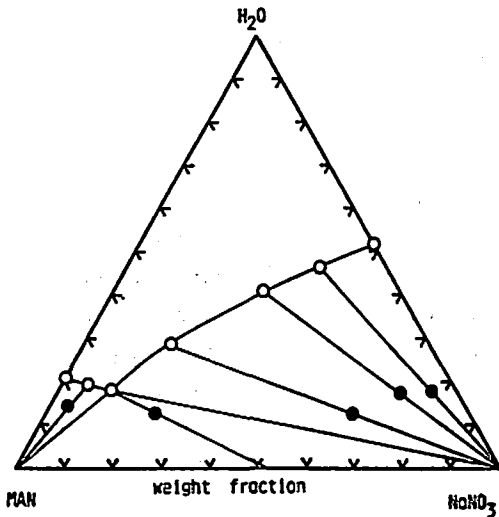


Fig. 6 Phase diagram for the system monomethylammonium nitrate-sodium nitrate-water at 26.5°C

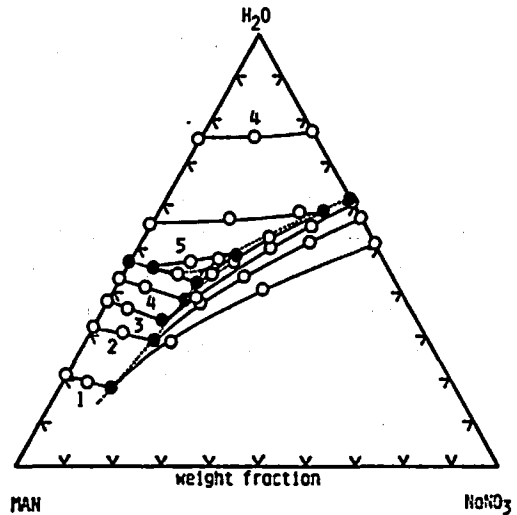


Fig. 8 Phase diagram for the system monomethylammonium nitrate-sodium nitrate-water
1) 26.5°C , 2) 0°C , 3) -10°C , 4) -20°C ,
5) -27°C

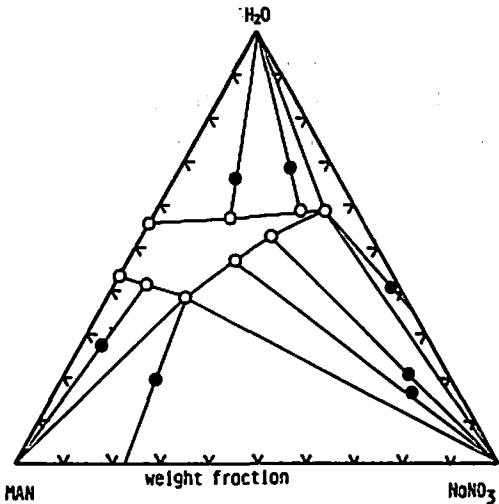


Fig. 7 Phase diagram for the system monomethylammonium nitrate-sodium nitrate-water at -20°C

られなかった。

Fig. 8 に -27°C ~ 26.5°C の各温度の飽和溶解度曲線を図示した。各温度での合致溶液に MAN-水および硝曹-水二成分系での共融組成を MAN-H₂O および NaNO₃-H₂O 辺に加えて (MAN; 53.0wt%, NaNO₃; 38.1wt%), 3.2 と同様に各温度での合致溶液を示す点を結ぶと一点に収束し、三成分共融点の組成を決定できた。その組成は MAN 40.2wt%, 硝曹 15.8wt% および水 44.0wt% であった。DSC 法によるこの組成の試料の融点から決定した三成分共融温度は -31°C であった (Fig. 5-2)。

この研究には旭化成工業薬精化薬工場および薬品工場分析センターの方々の協力を受けた。また、研究費の一部は昭和53年度火薬工業技術奨励会研究助成金に

によった。ここに記して厚く感謝の意を表す。

文 献

- 1) 木村真, "スラリー爆薬", 山海堂, 1975, p 42
- 2) 例えば
T. Urbansky, "Chemistry and Technology of Explosives", Vol. 2, Pergamon Oxford (1965) p465.

- S. R. Jain, M. V. Rao, V. R. Pai Verneker, Propellant and Explosives, 3, 83 (1978)
Y. Miron, J. Hazardous Materials, 3, 301 (1980)
- 3) 中村英朗, 原泰毅, 長田英世, 工業火薬協会誌, 43, 63 (1982)
 - 4) 日本化学会編, "分析化学便覧", 丸善 (1981) p 160

Solubility of Some Nitrates in Aqueous Solution (II)

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

Phase diagrams of three-component system consisting of water and two nitrates, one of which is monomethylammonium nitrate, were made by residual method. The composition of the ternary eutectic point was determined by extrapolation of congruent solution of the solubility curves depicted on triangular diagram. Then, ternary eutectic temperature was determined by thermal analysis for this composition.

Phase equilibrium diagrams for the system monomethylammonium nitrate (MAN) - ammonium nitrate (NH_4NO_3) - water were made at the temperature range $-26.5 - 40^\circ\text{C}$. In this system MAN, NH_4NO_3 and ice are detected as solid phase but neither double salts nor solid solution are produced. Ternary eutectic composition contained 39.6 wt% MAN, 17.7 wt% NH_4NO_3 and 42.7 wt% water and its temperature is -31°C .

Phase equilibrium diagrams for the system monomethylammonium nitrate - sodium nitrate (NaNO_3)- water were made at the temperature range $-27^\circ - 26.5^\circ\text{C}$. None of double salts are also detected. Ternary eutectic composition is 40.2 wt% MAN, 15.8 wt% NaNO_3 and 44.0 wt% water. Its temperature is -31°C .

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

*Studies on Solubility of Nitrates (II)