

硝酸塩の溶解度(第12報)

互変二対塩:硝酸アンモニウム-塩化ナトリウム-水系の相平衡

原 泰毅*, 縄椎尚子*, 秋吉美也子*, 中村英嗣*

先に報告^{1)~3)}した4つの3成分系状態図から得られた等温不変点の組成と、今回測定した溶解度データを用いて、互変二対塩である硝塩アンモニウム-塩化ナトリウムに水を加えた4成分系の40℃および-10℃における相平衡状態図を作成した。

この系においては、(1)式の複分解反応が起こり、飽和溶液と平衡にある固相として、 NH_4NO_3 と NaCl を同時に含むことはない。また、これらの系で存在する固相は、0.1℃以下で塩化ナトリウムが2水塩として($\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)安定であり、その他の含水塩や、複塩あるいは固溶体の形成は認められない。

1. 緒言

滅熱消炎剤として塩化ナトリウム(以下SCと略記)を含む硝酸アンモニウム(以下ANと略記)系含水爆薬の貯蔵安定性や低温物性を考える上で基礎となるのは相互溶解度の知識である。本研究はAN-SC-水4成分系の相平衡状態図の作成を目的としたものである。

この系は(1)式で示されるような互変二対塩である。



S: Solid state

この反応の標準自由エネルギー変化(ΔG°)は-1950 J⁴⁾で、平衡はわずかではあるが右辺に傾いていることがわかる。この系の水を含まない溶解塩-固体の相平衡状態図についてはPerman⁵⁾の報告があり、水を加えた4成分系の状態図にはWurmserら⁶⁾による16℃および100℃の温度におけるものがあるが、これは3成分および4成分系の等温不変点を直線で結んだだけで不完全なものである。

本研究では40℃および-10℃における4成分系状態図の作成を目的としたもので、SCの無水塩 \rightleftharpoons 含水塩の包晶点が0.1℃⁷⁾であるから、無水塩として存在する例として40℃を、2水塩($\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 以下SCHと略記)の例として-10℃を選んだ。そのためには次の4つの3成分系状態図が必要である。

(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

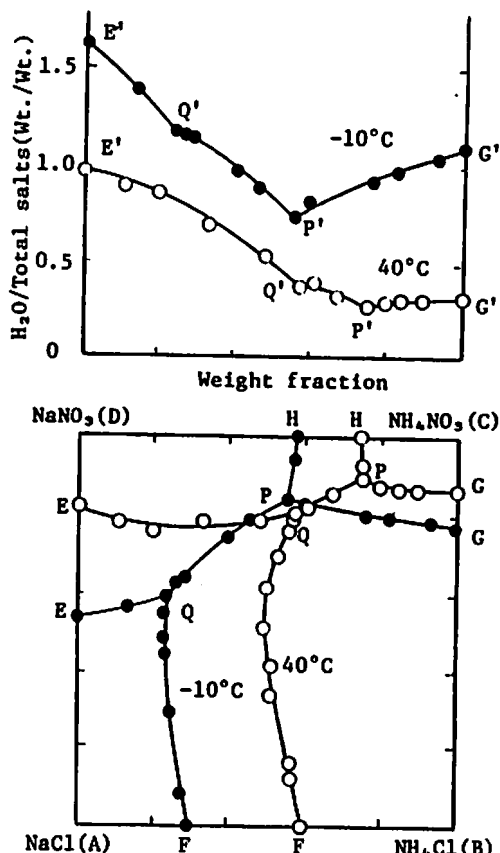


Fig. 1 The system NaCl - NH_4NO_3 - H_2O at 40°C and at -10°C

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

これらはすべて前報^{11)~13), 8)}までに報告したので、今回は4成分系の溶解度データを測定して、4成分系状態図を完成させた。

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

状態図の作成は前報⁸⁾と同じ残留法⁹⁾により、各塩の濃度の測定も前報⁸⁾と同じ方法で行った。また、互変二対塩の平衡を表現する方法には種々の方法^{10), 11)}があるが、先の報告¹²⁾と同じ方法で作図した。

3. 結果および考察

AN-SC-水系の40℃および-10℃における溶解平衡データをTable 1に示し、この結果をFig. 1に図示した。4種のイオンを含む溶液は、いずれかの塩を0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(SC)を0として、Table 1はSN-SC-AC系とSN-AN-AC系とで示した。なお、Fig. 1には固相を含む溶液の組成のプロットを省略した。さらに、立

面図の水分量はEQ-QP-PGの線にそった飽和溶液中の水分量を、その全塩量との重量比で示してある。このように、PとQを結ぶ線および3成分系等温不変点(E, F, G, H)とP, Qを結ぶ線は、Wurmser⁷⁾の報告にあるような直線とはならないものが多い。

Fig. 1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。3種の塩(固相)と平衡にある溶液の組成、即ち、4成分系等温不変点PとQは、-10℃の場合は両方とも合致溶液であるが、40℃のQ点の溶液は不合致溶液である。この場合、SN, SC, ANで飽和しているにもかかわらず、これら3種の塩からはPの溶液を作ることは出来ない¹³⁾。なお、Wurmserら⁷⁾によれば16℃および100℃においてもQ点の溶液は不合致溶液である。

他の塩に比べてANの溶解度が高いので、ANが固相として存在する領域CGPHが小さい。また、(1)式の複分解反応は完全で、ANとSCとが同時に固相として存在しする領域はない。

この図を用いることにより、水分の移動(蒸発あるいは希釈)や温度変化にともなう飽和溶液の組成変化や固相の状態を知ることが出来る¹³⁾。その一例を次に示す。

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

(1) $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ system

Temp (℃)	Liquid phase(Wt.%)				Wet solid phase(Wt.%)			Solid phase*
	NaNO_3	NaCl	NH_4Cl	H_2O^*	NaNO_3	NaCl	NH_4Cl	
40	0	40.9	59.1	1.899	---	---	---	SC+AC
	12.4	31.4	56.2	1.611	10.5	32.7	56.8	SC+AC
	33.7	15.5	50.8	1.304	15.5	43.2	41.3	SC+AC
	51.0	0	49.0	1.030	47.7	0.7	51.6	SC+AC
	81.7	18.3	0	0.988	---	---	---	SC+SN
	77.9	11.3	10.8	0.906	71.4	22.7	5.9	SC+SN
	75.7	4.7	19.6	0.877	72.1	9.5	18.4	SC+SN
-10	0	70.5	29.5	2.425	---	---	---	SCH+AC
	8.6	63.7	27.7	2.185	5.3	58.3	36.4	SCH+AC
	29.7	45.4	24.9	1.801	22.9	40.6	36.5	SCH+AC
	44.7	31.6	23.7	1.469	35.2	29.9	34.9	SCH+AC
	59.6	16.6	23.8	1.183	65.0	24.4	10.6	SCH+AC+SN
	64.9	6.7	28.4	1.155	67.3	2.8	29.9	SN+AC
	56.7	30.1	13.2	1.404	53.4	36.7	9.9	SN+SCH
	53.7	46.3	0	1.645	---	---	---	SN+SCH

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

Temp (°C)	Liquid phase (Wt.%)				Wet solid phase (Wt.%)				Solid phase*
	NaNO_3	NH_4NO_3	NH_4Cl	H_2O^*	NaNO_3	NH_4NO_3	NH_4Cl	NaCl	
40	47.7	22.1	30.2	0.671	9.2	...	48.3	42.5	SC+AC
	44.6	31.4	24.0	0.547	10.8	...	51.8	37.4	SC+AC
	67.1	11.0	21.9	0.707	73.4	...	16.5	10.1	SC+SN
	52.3	26.5	21.2	0.546	71.1	...	22.0	6.9	SC+SN
	43.0	37.2	19.8	0.384	43.4	24.5	32.1	...	SN+SC+AC
	39.4	42.7	17.9	0.403	40.0	36.4	23.6	...	SN+AC
	33.2	52.5	14.3	0.336	37.5	40.8	21.7	...	SN+AC
	0	86.7	13.3	0.328	AN+AC
	10.3	76.4	13.3	0.313	9.4	69.9	20.7	...	AN+AC
	20.7	66.8	12.5	0.300	19.1	61.2	19.7	...	AN+AC
	25.7	74.3	0	0.259	AN+SN
	25.0	67.9	7.1	0.263	27.1	66.8	6.1	...	AN+SN
	25.1	64.0	10.9	0.278	27.9	56.4	15.7	...	SN+AN+AC
-10	0	78.1	21.9	1.110	AN+AC
	17.5	62.2	20.3	0.980	13.9	56.4	29.7	...	AN+AC
	23.9	56.4	19.7	0.930	11.1	58.5	30.4	...	AN+AC
	40.6	42.7	16.7	0.821	38.2	43.9	17.9	...	AN+AC
	44.7	39.6	15.7	0.745	44.5	29.4	26.1	...	AN+AC+SN
	44.0	41.1	14.9	0.727	49.6	44.4	6.0	...	SN+AN
	42.8	51.4	5.8	0.650	51.0	45.8	3.2	...	SN+AN
	42.0	58.0	0	0.601	SN+AN
	54.2	24.8	21.0	0.894	60.8	14.0	25.2	...	SN+AC
	60.1	14.7	25.2	0.984	64.0	5.5	30.5	...	SN+AC

* H_2O /Total salts (Wt. /Wt.)SC:NaCl, SCH:NaCl·2 H_2O , AC: NH_4Cl , SN: NaNO_3 , AN: NH_4NO_3

Table 2 Solid phase and number of degrees of freedom at isothermal and isobaric conditions in Fig.1

Area	Solid phase*	Number of degrees of freedom
AFQE	SC	2
BGPQF	AC	2
CHPG	AN	2
DEQPH	SN	2
EQ	SN+AC	1
FQ	SC+AC	1
GP	AC+AN	1
HP	AN+SN	1
PQ	SN+AC	1
P	SN+AN+AC	0
Q	AC+SC+SN	0
E	SN+SC	0**
F	SC+AC	0**
G	AC+AN	0**
H	AN+SN	0**

*SC:NaCl, AC: NH_4Cl , AN: NH_4NO_3 , SN: NaNO_3

**Ternary invariant point

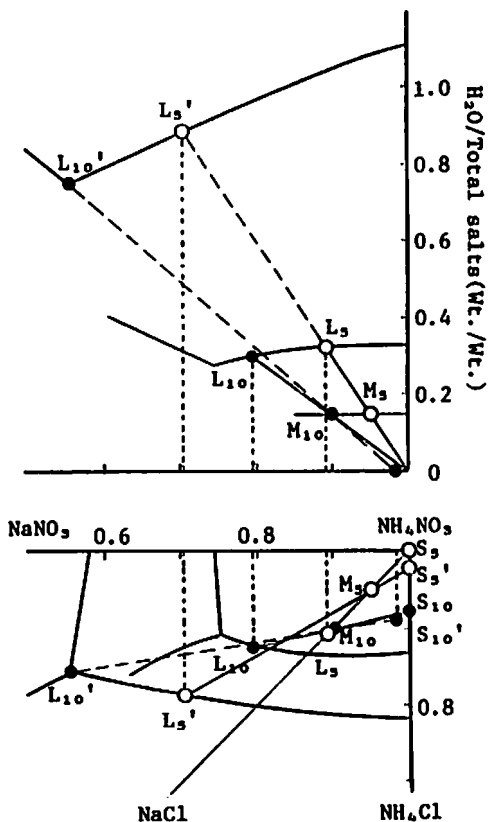


Fig. 1 Composition of liquid and solid phase in equilibrium at 40°C and at -10°C for NaCl/NH₄NO₃/H₂O; 5/95/15 and 10/90/15

含水爆薬やエマルジョン爆薬に利用される組成に近い例として、SC/AN/H₂Oの重量比が5/95/15および10/90/15の混合物を40°Cおよび-10°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. 1のAN側を拡大した図をFig. 2に示した。記号M, L, Sはそれぞれモデル混合物、飽和溶液、固相を意味し、添字の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。また、-10°Cと40°Cの区別は、記号のダッシュの有無でわかるようにした。

L₅は領域CGPH内にあるから固相は1種でAN(S₅)のみで飽和し、L₅'とL₁₀は曲線GP上にあるから2種の固相(ANとAC)と平衡にあり、前者はS₅'、後者はS₁₀の組成を持つ。L₁₀'は不変点(P)であるからPとM₁₀とを結ぶ線の延長線上の点S₁₀'(AN+SN+AC)と平衡にある。これらの組成をまとめてTable 3に示す。

このように、これらの系においては温度が低下すると、先ずANが析出し、それに続いてACが析出し、最後にSNが加わることがわかる。また、不飽和溶液から水が蒸発する際の溶液および固相の組成変化も上記の順序に従うことが了測¹²⁾される。

4. 結論

互変二対塩、AN-SC-水4成分系の40°Cと-10°Cにおける状態図を完成した。-10°Cでは2つの不変点は合致溶液であるが、40°CではSC側の不変点は不合致溶液となる。

この系においては、-10°CでSCが2水塩を作るほかは、その他の含水塩、複塩あるいは固溶体は認められなかった。

文 献

- 1) 中村英嗣, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬, 43, 63 (1982)
- 2) 原 泰毅, 秋吉紀子, 中村英嗣, 長田英世, 昭和61年度工業火薬協会年会(東京)講演要旨集(1986)p 76, 工業火薬投稿中
- 3) 秋吉美也子, 棚椎尚子, 原 泰毅, 中村英嗣, 昭和63年度工業火薬協会年会(東京)講演要旨集(1988) p 81, 工業火薬投稿中
- 4) W. F. Linke, "Solubilities of Inorganic and metalorganic Compounds", vol. 2, American Chemical Society (1965) p 958
- 5) 日本化学会編 "化学便覧基礎編II", 丸善(1984) p II-309, p II-310

Table 3 Liquid-solid equilibrium data obtained from Fig.2 for model mixture NH₄NO₃-NaCl-H₂O

Temp. (°C)	Mixtures			Liquid phase			Solid phase		
	SC	AN	H ₂ O	SN	AN	AC	SN	AN	AC
40	5	95	15	10.7	78.6	10.7	0	100	0
	10	90	15	19.8	67.6	12.6	0	92.6	7.4
-10	5	95	15	29.5	51.8	18.7	0	97.6	2.4
	10	90	15	44.7	39.6	15.7	1.5	89.9	8.6

SC:NaCl, AN:NH₄NO₃, SN:NaNO₃, AC:NH₄Cl

- 6) E. P. Perman, J. Chem. Soc., 121, 2473 (1922) 倉書店 (1970) p 199
- 7) M. Wurmser and M. H. LeChatelier, Compt. Rend., 174, 1466 (1922) 10) *ibid.* p 309
- 8) 原 泰毅, 細椎尚子, 秋吉美也子, 中村英嗣, 工業火薬投稿中 11) 岡 俊平, “多成分系相律と応用”, 技報堂 (1971) p 12, p 65, p 67
- 9) 中森一誠, “近代工業化学13 無機工業化学”, 朝 12) 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)
- 13) 文献9のp 311

Solubilities of Some Nitrates in Aqueous Solution (XII)

Phase Equilibrium of Reciprocal Salt Pair ; Ammonium Nitrate-Sodium Chloride -Water System

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

The phase diagram for the reciprocal salt pair ; ammonium nitrate (AN)-sodium chloride (SC)-water system was determined at 40°C and -10°C. Since AN and SC were not found simultaneously in the solid phase in equilibrium with any saturated solutions, then the double decomposition given by equation (1) was found to proceed completely.

The results indicated no complex salt, solid solution, or hydrate formation except NaCl · 2H₂O 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)
