

硝酸塩の溶解度 (第6報) 硝酸ヒドラジン-硝酸ナトリウム-水系の相平衡

原 泰毅*, 安部浩志*, 中村英嗣*, 長田英世*

硝酸ヒドラジン ($N_2H_5NO_3$) - 硝酸ナトリウム 2 成分系平衡状態図を作成し、共融組成および共融温度として $N_2H_5NO_3$, 91.3%, $NaNO_3$, 8.7% および $64^\circ C$ を得た。また $N_2H_5NO_3$ - $NaNO_3$ - H_2O 3 成分系平衡状態図を残留法によって作成した。3 成分共融組成は $N_2H_5NO_3$, 16%, $NaNO_3$, 33%, H_2O 51% (Wt%) で、共融温度は $-21^\circ C$ であった。これらの系においては複塩や含水塩の形成は認められず、飽和溶液と平衡にある固相はいずれも純粋な $N_2H_5NO_3$, $NaNO_3$ および水であるか、それらの混合物である。

1. 緒言

硝酸アンモニウム (以下 AN と略記) を主な酸化剤とする含水爆薬やエマルジョン爆薬の基礎的な溶解度に関するデータを得る目的で、AN に他の酸化剤や鋭感剤を混合した系の 3 成分および 4 成分系の平衡状態図を作成して来た。

硝酸ヒドラジン (以下 HN と略記) を鋭感剤とするエマルジョン爆薬の研究^{1), 2)}を行うに当り、その低温安定性や貯蔵安定性に重大な影響を及ぼす AN, HN, 硝酸ナトリウム (以下 SN と略記) および水の 4 つの成分相互間の溶解度を知ることが重要である。AN-HN-水系の相平衡については既に報告³⁾したので、本研究は、HN-SN 2 成分系および HN-SN-水 3 成分系平衡状態図の作成を目的としたものである。

なお、本研究の目的に必要な HN-水 2 成分系³⁾および SN-水 2 成分系⁴⁾のデータは前報および文献値を利用した。

2. 実験

2.1 試料

SN は市販の特級試薬を再結晶して用い、HN は前報に述べたものと同じ方法で、ヒドラジンヒドレートと硝酸から合成したものを再結晶して用いた。

2.2 平衡状態図の作成

HN-SN 2 成分系平衡状態図は冷却曲線法によって作成した。HN-SN-水 3 成分系の平衡状態図の作成は前報までと同様な残留法⁵⁾によった。残留法における各塩の濃度は $N_2H_5^+$ イオン濃度⁶⁾ および NO_3^-

イオン濃度⁷⁾を分光光度法によって測定し、HN の濃度は $N_2H_5^+$ イオン濃度、SN 濃度は NO_3^- イオン濃度と HN 濃度の差として求め、水分量は全量と全塩量との差として求めた。

3 成分共融温度および共融組成は前報に述べた方法と同じ方法によって決定した。

3. 結果および考察

3.1 硝酸ヒドラジン-硝酸ナトリウム 2 成分系の相平衡

HN-SN 2 成分系の平衡状態図を Fig. 1 に示した。

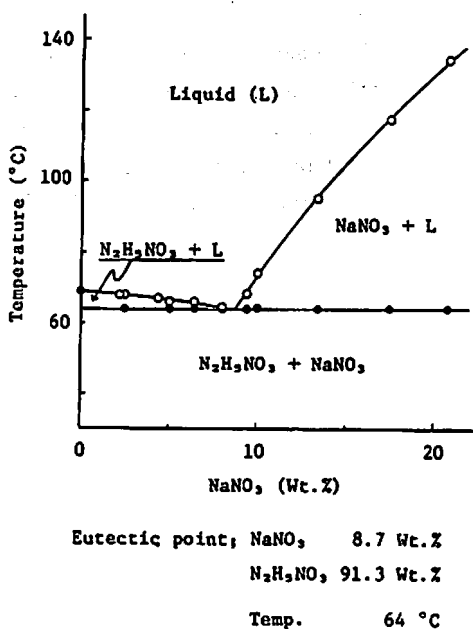


Fig. 1 Phase diagram for the binary system hydrazinium nitrate-sodium nitrate

昭和60年7月26日受理

*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

Table 1 Solubility data for the ternary system NaNO_3 - $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ - H_2O

Temp (°C)	Liquid phase (Wt. %)			Wet solid phase (Wt. %)			Solid phase
	NaNO_3	$\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$	H_2O	NaNO_3	$\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$	H_2O	
40	50.5	0	49.5	—	—	—	SN
	44.3	13.9	41.8	77.1	5.6	17.3	SN
	42.5	18.2	39.3	81.2	6.1	12.2	SN
	40.6	22.5	36.9	80.3	7.9	11.8	SN
	39.4	25.3	35.3	79.1	9.1	11.8	SN
	31.9	41.0	27.1	77.2	13.3	9.5	SN
	30.3	45.6	24.1	75.2	16.2	8.6	SN
	22.4	59.3	18.3	73.2	18.9	7.9	SN
	18.7	69.9	11.4	28.6	66.1	5.3	SN+HN
	18.0	70.9	11.2	23.0	73.1	3.9	SN+HN
	16.7	70.8	12.6	23.7	70.5	5.8	SN+HN
	17.5	71.1	11.4	11.6	85.7	7.7	HN
	8.3	77.8	14.0	4.8	87.2	8.0	HN
	0	85.9	14.1	—	—	—	HN
20	46.7	0	53.3	—	—	—	SN
	45.2	4.4	50.4	80.0	1.6	18.3	SN
	37.8	20.2	42.0	78.8	7.9	13.2	SN
	33.8	28.3	37.9	77.4	9.6	13.0	SN
	30.0	38.7	31.4	86.6	7.2	6.2	SN
	25.5	47.2	27.3	70.4	18.3	11.3	SN
	24.2	52.5	23.3	71.3	20.8	7.8	SN
	19.2	58.7	22.0	26.9	61.4	11.7	SN+HN
	19.1	58.8	22.1	20.6	65.8	13.6	SN+HN
	18.9	59.3	21.8	13.1	76.2	10.7	SN+HN
	18.1	58.4	22.8	25.9	60.4	13.7	SN+HN
	15.4	60.0	24.6	7.1	81.4	11.4	HN
	7.7	66.3	26.0	6.2	79.5	14.3	HN
	4.8	69.3	25.8	1.1	88.6	10.3	HN
	0	72.7	27.3	—	—	—	HN
0	42.5	0	57.5	—	—	—	SN
	40.7	4.6	54.7	75.7	1.9	22.5	SN
	38.5	10.7	50.9	74.0	4.3	21.8	SN
	36.5	15.4	48.1	71.3	6.5	22.1	SN
	34.4	21.9	43.7	78.7	6.4	14.9	SN
	28.5	33.5	38.0	68.5	15.0	16.5	SN
	29.1	35.6	36.4	38.4	43.2	18.4	SN+HN
	28.2	36.2	35.6	63.0	21.7	15.5	SN+HN
	28.0	35.8	36.1	60.5	23.9	15.5	SN+HN
	28.0	36.2	35.8	49.3	37.4	13.9	SN+HN
	25.3	36.8	37.9	13.1	68.9	17.9	HN
	17.6	39.8	42.6	8.9	67.5	23.5	HN
	14.6	42.3	43.1	7.7	69.0	23.3	HN
	10.2	46.3	43.5	6.5	65.6	27.9	HN
	0	54.0	46.0	—	—	—	HN

Temp. (°C)	Liquid phase (Wt. %)			Wet solid phase (Wt. %)			Solid phase
	NaNO ₃	N ₇ H ₅ NO ₃	H ₂ O	NaNO ₃	N ₇ H ₅ NO ₃	H ₂ O	
-10	40.0	0	60.0	—	—	—	SN
	37.3	6.1	56.6	74.2	2.6	23.2	SN
	34.2	15.6	50.2	72.2	6.7	21.0	SN
	31.0	23.4	45.7	70.5	10.2	19.3	SN
	29.6	26.2	44.2	40.0	42.0	18.0	SN+HN
	29.8	26.0	44.3	11.4	70.1	18.5	HN
	27.8	27.1	45.1	18.2	54.5	27.3	HN
	21.4	28.6	50.0	16.1	48.7	35.2	HN
	11.7	31.1	57.2	4.9	46.4	28.7	HN
	4.9	33.7	61.4	2.5	58.5	38.9	HN
	0	38.8	61.2	—	—	—	HN
	28.0	0	72.0	—	—	—	H ₂ O
	20.5	11.1	68.4	16.2	8.3	75.4	H ₂ O
	13.6	22.8	63.6	8.8	14.4	76.8	H ₂ O
	12.0	26.2	61.8	6.3	14.6	79.1	H ₂ O
	5.7	34.1	60.2	5.0	35.0	60.0	H ₂ O
-20	34.2	13.5	52.3	38.3	10.0	51.7	SN+H ₂ O
	33.4	16.4	50.2	72.3	7.0	20.7	HN
	32.3	16.8	50.9	54.8	16.5	28.7	SN+HN
	32.1	17.3	50.5	27.7	26.0	46.3	HN+H ₂ O
	33.5	17.0	49.5	24.2	46.6	29.1	SN+HN

Invariant point data for the ternary system of NaNO₃—N₇H₅NO₃—H₂O
Temperature ; -21°C
Composition ; NaNO₃ 33, N₇H₅NO₃ 16, H₂O 51 Wt. %

SN ; NaNO₃ HN ; N₇H₅NO₃

HN の分解開始温度が 180~190°C⁴⁾であるから、測定は約 140°C までの温度範囲にとどめた。この系の共融組成は HN 91.3%, SN 8.7% と HN 側に片寄り、共融温度は 64°C であった。この温度は HN の融点である 70°C よりもわずかに 6°C 低いのみである。共融温度が HN の融点に近く、かつ共融組成が HN 側にあるのは SN の融点が 308°C⁵⁾と HN の融点にくらべて著しく高いためであろう。

HN と SN の混合物の凝固点を測定した Barlot ら⁹⁾は、共融点として HN 95%, 47°C を報告しているが、彼らの報告にあるのは測定点が少なく、状態図としては不完全である。

3.2 硝酸ヒドラジン—硝酸ナトリウム—水 3 成分系の平衡

HN—SN—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飽和溶液の種々の温度における組成を重量%で Table 1 に示した。この中から 40°C および -10°C の結果を Fig. 2 に示した。図中の白丸は飽和

溶液の組成を、黒丸は固相を含む溶液の組成を示す。両者が平衡にあり、2つの点を結ぶ対応線 (Tie line) の集まる点がいずれの飽和溶液と平衡にある固相であり、これらを Table 1 の最後の列にまとめた。

0°C 以上の温度において、この系に存在する固相は HN および SN のみで、含水塩や複塩の形成は認められなかった。また、40°C では HN の水に対する溶解度は SN にくらべて大きいので、HN が固相として存在する領域 (図左側の扇形) は SN が固相として存在する領域 (同右側) よりも小さい。

-10°C では HN と SN の溶解度が類似して来るので上記の扇形の面積は同じ程度となる。また 0°C 以下では氷が固相として存在する領域 (上部扇形) が出来る。HN—水 2 成分系の共融温度が -10°C¹⁰⁾であるから、2つの溶解度曲線 (固相がそれぞれ氷と HN) が、この温度で、H₂O—N₇H₅NO₃ 線上で接する。

種々の温度における溶解度曲線を Fig. 3 に示した。HN の溶解度の温度依存性が大きいことを前報に述べ

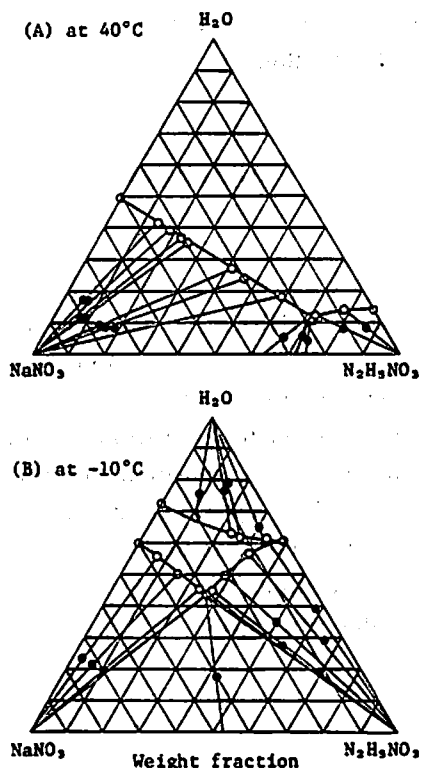


Fig. 2 Phase diagrams for the system hydrazinium nitrate-sodium nitrate-water at 40°C and at -10°C

たが、この系においてもその傾向が強く、温度の低下とともに HN が固相として存在する領域は著しく広くなる。2種の溶解度曲線が交わる点の溶液、即ち合致溶液 (Congruent solution, または等温不変点) を外挿 (図中の破線) して 3成分共融組成を求めると、HN/SN/H₂O=16/33/51 (Wt./Wt.) となり、共融温度は-21°Cとなった。SN—モノメチルアミン硝酸塩 (以下 MAN と略記) —水 3成分共融温度は、MAN の溶解度が大きいために-31°Cと低く、この温度とくらべると本実験の系の共融温度は高い。しかし、先に報告³⁾した AN—HN—H₂O 系の共融温度と類似している。

4. 結 論

HN—SN 2成分系の平衡状態図を作成し、共融組成として HN 91.3%, SN 8.9% (Wt%) を得、共融温度は-21°Cであった。

HN—SN—水 3成分系平衡状態図を-20°C~40°C

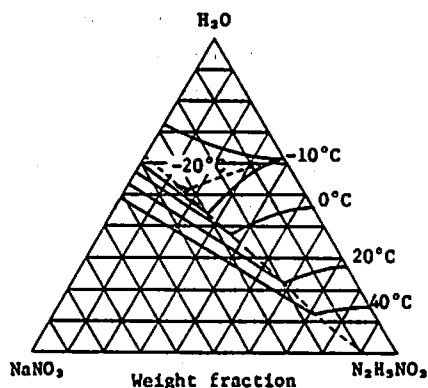


Fig. 3 Solubility curves for the system hydrazinium nitrate-sodium nitrate-water at various temperatures

の温度範囲の 5種の温度で作成した。この系に存在する固相は HN, SN および氷のみで、含水塩や複塩の生成は認められなかった。3成分共融組成は HN16%, SN33%, H₂O 51% (Wt%) で、共融温度は-21°Cであった。

文 献

- 1) 広崎義一, 石田俊男, 時田和司, 森伸生, 服部勝英, 工業火薬協会昭和59年度秋季大会講演要旨集 (1984) p. 65
- 2) K. Edamura, Y. Hirotsaki, H. Sakai, K. Hattori and T. Sakurai, Paul Vielle Scientific Meeting (1984)
- 3) 原泰毅, 中村英嗣, 広崎義一, 枝村康司, 長田英世, 工業火薬, 47, 40 (1986)
- 4) W. F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds-Seidell", vol. 2, American Chemical Society (1965) p. 1069, p. 1070
- 5) 中森一誠, "近代工業化学13, 無機工業化学", 朝倉書店 (1970) p. 199
- 6) G. W. Watt and J. D. Chrisp, Anal. Chem., 24, 2006 (1952)
- 7) 浜口博, 黒田六郎, 遠藤信也, 分析化学, 7, 409 (1958)
- 8) 日本化学会編, "化学便覧基礎編 I", 丸善 (1975) p. 96
- 9) J. Barlot and S. Marsaule, Compt. Rend., 226, 1981 (1948)

Solubility of Some Nitrates in Aqueous Solution (VI)
Phase Equilibrium of Hydrazinium Nitrate-Sodium
Nitrate-Water System

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

Phase diagram of the binary hydrazinium nitrate ($\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$) - sodium nitrate system was constructed from the cooling curves. The eutectic composition is 91.3% $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, 8.7% NaNO_3 , and eutectic temperature is 64°C .

Phase diagrams of $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ - NaNO_3 - H_2O ternary system at various temperatures were made by the residual method. Ternary eutectic composition for this system contains 16% $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, 33% NaNO_3 and 51% H_2O by weight at -21°C . Neither double salts nor hydrated salts were obtained in this system.

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

ニュース

第17回国際ICT年次会議
首題の会議が今年も6月25～27日、西ドイツ、カールスルーエで開かれます。ICTとはフラウンホーフェル協会所属の同地の推進爆薬研究所の略称です。今年は分析が主題で、NMR、仏の寿命テスト、B-KNO₃薬のコントロール、点火剤分析、液体爆薬分

析、NCの分子量測定、走査電顕の利用、安定剤残量測定、HMX、保安、熱分析、推進圧力指数、重水素成分の分解に及ぼす効果、B₂H₆の触媒点火剤分析、クロマト応用、第59項の発表があります。興味のある人は直接コンタクトして下さい。予稿集も買うことができます。(水島容二郎)