

硝酸尿素の吸湿性について

(昭和32年5月21日受理)

水島容二郎・長山 征悦

(工業技術院東京工業試験所第七部)

はしがき

硝酸アンモン(以下硝安と記す)が従来、爆薬の主要な成分として使用されているが、硝安は吸湿性が大きいので、これを含有する爆薬は、湿度の高い日本に於ては、乾燥した冬期を除いては、常に潮解による性能の劣化のおそれがあり、その包装、貯蔵には十分の注意が必要である。そこで、この硝安の代りに、吸湿性の少ない硝酸尿素(以下硝尿と記す)を用いてこの欠点を除去する試みがあるが、硝尿の吸湿性を測定した文献がない。そこで著者は、その吸湿性に関する知見を得るため、硝尿の飽和水溶液の示す60°Cまでの水蒸気圧、水に対する溶解度、さらに水蒸気で飽和された空気中での吸湿速度を測定し、硝安と比較検討した結果、日本においては、硝尿に、一年を通じて潮解するおそれはないとの結論をえた。また、水蒸気圧のデータから硝尿の溶解熱を算出した。

実験の部

1. 使用した試薬

○硝酸尿素 $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3)$

試薬1級の硝酸と1級の尿素を反応させ、生じた結晶を二回再結晶し、これを濃硫酸入デシケーター中で十分に乾燥したもの、純度測定の結果、99.3%の値がえられた。

○硝酸アンモン

試薬1級を二回再結晶し、上と同様、十分に乾燥したもの。

2. 水に対する溶解度

硝安の溶解度はすでに測定されているので、それを引用する事とし、硝尿について測定した。

a. 測定法

図1に示す装置を用いた。

図1 Aは高さ14cm、内径3cmの、ガラスフィルター付ガス洗浄ビンで、中に20g程度の硝尿の結晶を入れ、それに適量の純水を加えて、硝尿の飽和溶液を作

る。Bは25mlの秤量ビンで、装着前に精秤しておく。これを点線の所まで恒温槽中に浸漬する。この恒温槽は、トルオール水銀入り調節器を用いたもので、

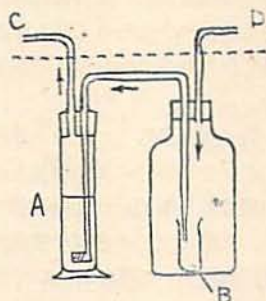


図1 溶解度測定装置

中央計量検定所で較正した標準温度計により0.1°C迄正確に温度を測定した。

はじめ、Cにアスピレーターをつなぎ、Dには脱脂綿をかぶせて塵のない空気を矢印の方向に通し、それによつてA内の硝尿溶液を攪拌して十分飽和にいたらしめる。この攪拌は、約4時間づつ行つた。その後、Dにアスピレーターをつなぎ変えて、Aの飽和溶液を2~3ml、B中に採取する。直ちにBを取り出して密栓し、放冷後、精秤し、これを一定量のN/10苛性ソーダ溶液中に洗い込み、過剰の苛性ソーダを植酸のN/10溶液で滴定し、滴定値より硝尿の量を算出する。滴定の指示薬はメチルレッドを用いた。硝尿溶液は、加水分解の結果、強い酸性を呈しており、尿素および硝酸の解離定数を基にして硝尿の水溶液のpHを計算した結果、1M溶液では $\text{pH}=0.25$ 、0.1Mでは1.04、0.01Mで2.00の値を得た。これは硝酸のそれとほとんど同じであり、したがつてこれを苛性アルカリで滴定する事は適正かつ容易な事である。本実験に用いた硝尿の純度も、上記の方法により測定した。

b. 結果

得られた結果を第1表と図2に示す。

比較のため、硝安の溶解度も併記したが、これはInternational Critical Tablesより引用したものである。

表1 溶解度 [g/100g soln]

| 温度 °C Temp | 硝酸尿素 Urea nitrate | 硝酸アンモン Ammonium nitrate |
|---------------|----------------------|----------------------------|
| 10° | - | 14.70 |
| 14.7° | 14.00 | - |
| 15° | - | 16.55 |
| 19.3° | 15.78 | - |
| 20° | - | 18.70 |
| 24.7° | 17.94 | - |
| 25° | - | 21.25 |
| 29.2° | 20.11 | - |
| 30° | - | 24.25 |
| 32.1° | - | 25.60 |
| 35.0° | 22.79 | - |
| 40° | - | 29.3 |
| 40.2° | 25.45 | - |
| 45.0° | 27.75 | - |
| 49.7° | 30.00 | - |
| 50° | - | 35.2 |
| 59.5° | 36.06 | - |
| 60° | - | 42.1 |

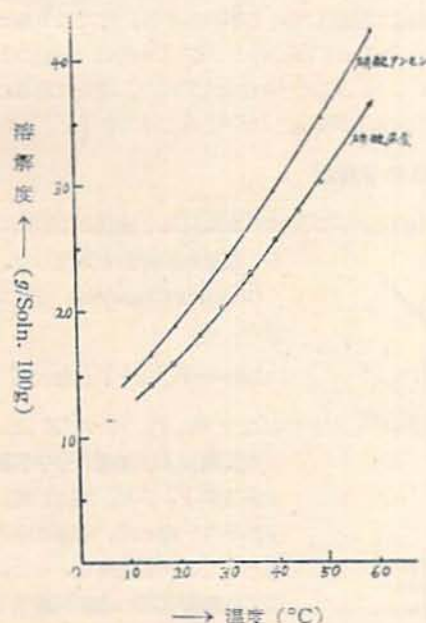


図2 溶解度曲線

3. 水溶液の水蒸気圧

a. 測定法

図3に示す様な容器を用いて静置法¹⁾により測定し

た。

測定した温度範囲は2°Cから60°Cまでであつて、5°C毎に測定を行った。第3図のAに硝酸約3g入れ

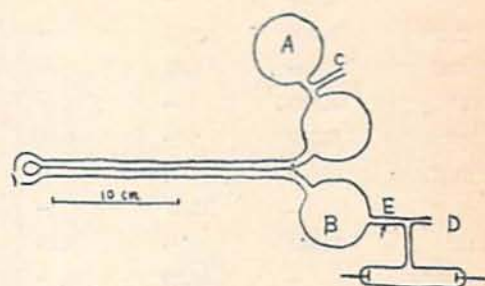


図3 水蒸気圧測定容器

適量の水を加えてからCを熔封する。次にEを通じてBに水銀を入れ、Dを排気ポンプに連結して静かに排気する。これはAのサンプル中に溶存する空気を除去するためである。それから、Aの部分ドライアイスの中に入れて、強く排気しながらBの水銀を小さい焔で注意ぶかく静かに加熱し、この部分に残存する水および空気を完全に除去する。1/1,000mmHg以下まで排気して、これを数時間保ち、後、Eを熔断して直ちに容器を直立させてU字管の部分に水銀を送り、水銀の高さが左右共等しい事を見極めてから一定温度に調節された恒温槽中に沈める。

ここで使用した恒温槽も、溶解度測定に用いたと同一のものである。サンプルの示す水蒸気圧は、水銀柱の高さの差として示され、それは、恒温槽外部からカセットメータを用いて測定した。使用したカセットメータは副尺を用いて1/100mmまで測定できるものである。

b. 結果

測定結果を表2と図4に示す。併記した水と硝酸の水蒸気圧は International Critical Tables より引用したものである。

図4Bは図4Aの点線で囲まれた部分を拡大したもので、それに、日本の大気温度-湿度曲線を併記した。これは札幌、東京、福岡の毎月の平均気温、平均湿度を点綴した閉曲線であつて、気温、湿度は大体この曲線付近に分布する事になる。

第4図から、硝酸の水蒸気は、硝酸の水蒸液に比べて水蒸気圧が高く、随つて、硝酸の方が吸湿度が少い事が明かである。さらに、大気温度-湿度曲線よりつねに高い水蒸気圧を呈するから、硝酸水溶液から大気中へは水分が移行する傾向があり、したがつて、硝酸飽和水溶液を大気にさらしておけば、しだいに水分

表2 水蒸気圧 (mmHg)

| 温度 °C | 純水 | 硝酸 | 硝酸 |
|-------|------------|--------------|--------------------|
| Temp | Pure water | Urea nitrate | Arnomonium nitrate |
| 0 | 4.579 | - | - |
| 2.0° | 5.294 | 4.95 | - |
| 4.8° | - | 5.95 | - |
| 5° | 6.543 | - | - |
| 10° | 9.209 | - | 6.45 |
| 10.6° | - | 9.23 | - |
| 14.5° | - | 12.17 | - |
| 15° | 12.788 | - | 8.55 |
| 19.9° | - | 16.29 | - |
| 20° | 17.535 | - | 11.25 |
| 25° | 23.756 | - | 14.7 |
| 25.1° | - | 22.10 | - |
| 30° | 31.843 | - | 19.0 |
| 30.3° | - | 29.99 | - |
| 32.1° | - | - | 21.0 ₅ |
| 36.2° | - | 41.19 | - |
| 40° | 55.324 | - | 29.2 |
| 40.3° | - | 51.08 | - |
| 46.0° | - | 68.34 | - |
| 50° | 92.51 | - | 42.9 ₅ |
| 50.6° | - | 85.87 | - |
| 55.1° | - | 104.75 | - |
| 58.9° | - | 123.05 | - |
| 60° | 149.38 | - | 61.1 |
| 70° | 233.7 | - | 84.9 |
| 80° | 355.1 | - | 115.4 |

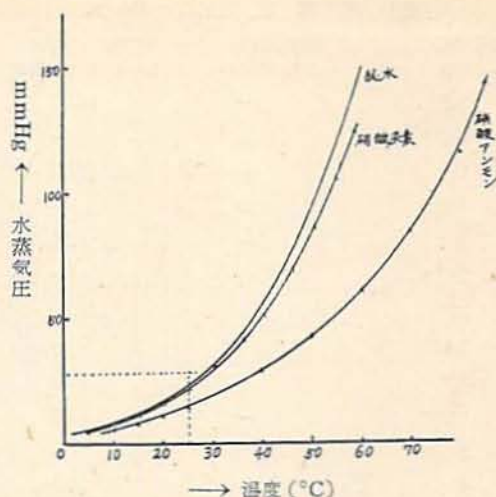


図4A 水蒸気圧曲線

を失って乾燥していくが、逆に潮解する事はないという結論が出る。なお、この気温—湿度の月平均値²⁾は理科年表より引用したものである。ついでに、硝酸の場合についてみると、東京においては、3月乃至4月から11月までの春夏秋には、硝酸の水蒸気圧曲線が気温—湿度曲線の下にあるため、吸湿して潮解するが、冬期には逆に乾燥してくる事がわかる。ただし International Critical Table および Landolt の表には、硝酸の0°C 付近のデータはなく³⁾10°C 以上であるのでこれは大体の傾向としていえるだけである。

4. 硝酸の溶解熱

硝酸水溶液および純水の水蒸気圧と硝酸の溶解度から、硝酸の溶解熱を算出した。

Clausius-Clapeyron の式に従い

$$\Delta H_T = T(V_1 - V_2) dp/dT$$

ここで V_1, V_2 は $T^\circ\text{K}$ における気相および液相の分子容積であるが V_2 が V_1 に比して、 p が小さい時には、十分に小さいとしてこれを無視し、また、蒸気に理想気圧の法則が適用できるとすれば、

$$\Delta H_T/RT^2 = d \ln p/dT$$

$$\Delta H_T = -2.303Rd \log$$

$$P/d\left(\frac{1}{T}\right) \dots\dots(1)$$

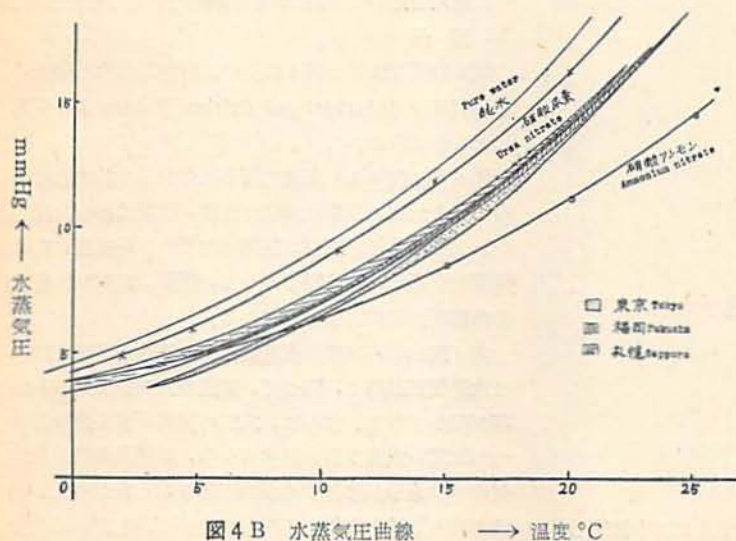


図4B 水蒸気圧曲線 → 温度 °C

狭い温度範囲では、 $1/T$ と $\log p$ は直線的関係を有するのが普通で、硝酸の場合も第5図のごとくであった。それで、この傾向から

$$d \log p / d \left(\frac{1}{T} \right)$$

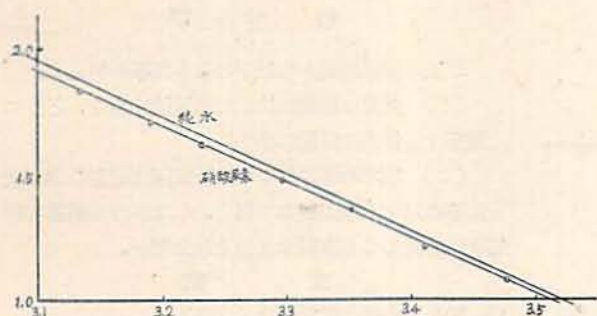


図5 $\log p - \frac{1}{T} \rightarrow \frac{1}{T} \times 10^3$

の値を出すと

$$\text{純水の場合} \quad -2.273 \times 10^3 (^\circ\text{C}) (T=298.2^\circ\text{K})$$

$$\text{硝酸の場合} \quad -2.207 \times 10^3 (^\circ\text{C}) (T=298.2^\circ\text{K})$$

また、 $R = 1.983$ [Cal/g-mol $^\circ\text{C}$]

上記の数値を(1)に代入して計算すれば

$$\begin{aligned} \text{純水: } \Delta H_{T(W)} &= (1.983)(2.303)(2.273) \times 10^3 \\ &= 10.379 \times 10^3 \text{ [cal/g-mol]} \end{aligned}$$

$$\text{硝酸: } \Delta H_{T(NU)} = 10.081 \times 10^3 \text{ [cal/g-mol]}$$

$$\begin{aligned} \text{よつて } \Delta H_{T(W)} - \Delta H_{T(NU)} &= +0.298 \times 10^3 \\ &\text{ [Cal/g-mol]} \end{aligned}$$

これは 1g-mol の水が硝酸溶液から 25°C において蒸発し、その結果硝酸の固体が析出する際の発熱量である。硝酸の飽和溶液中では 1gmol の硝酸は 31.235 gmol の水に溶解しているので

$$\begin{aligned} (0.298 \times 10^3) \times 31.235 &= 9.298_5 \times 10^3 \text{ [cal]} \\ &\approx 9.30 \text{ [Kcal]} \end{aligned}$$

1g-mol の硝酸が析出する際は、これだけの発熱がある。したがって硝酸の飽和状態での溶解熱は、1g-mol 当り -9.30kcal となる。

5. 吸湿速度の測定

a. 測定法

硝酸と硝酸の乾燥したサンプルを水蒸気で飽和した空気にさらした場合の吸湿速度を、その重量増加の速度から測定して比較検討を行った。

ここで用いた装置を第6図に示す。

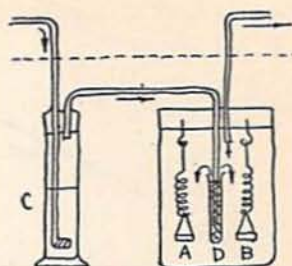


図6 吸湿速度測定装置

図6のA, Bは一辺3cmの正方形のアルミ板でできた浅い皿で、Aには硝酸、Bには硝酸を乳鉢で手早くすり、濃硫酸入りデンケーター中で十分に乾燥した100メッシュ程度の粉末状のものを各々0.5g宛のせた。A, B共等しい強さのスプリングで図のように大きいピンの内部につけてあり、このピンは8mmのガラス管でOのガス洗浄ピンと接続している。この洗浄ピンは高さ14cmの、ガラスフィルター付であるが、内部には純水を入れ、この中を空気を通して水蒸気で飽和させ、その空気はA, Bのつるされたピン内にと送られるわけである。本実験では空気の流速は毎分0.1lとした。図内のDは、Oからの空気中に伴って入ってくる水滴除去用のグラスウールである。

図6の装置を前実験に用いた恒温槽中に浸漬し、外部から両方のスプリングの伸びを30分毎に前記のカセットメーターでよみとり、予め測定しておいたスプリングの伸びと重量の関係曲線から重量増加の様子を検した。恒温槽の温度が 30.3° と 12.5° の二つの場合について測定した。

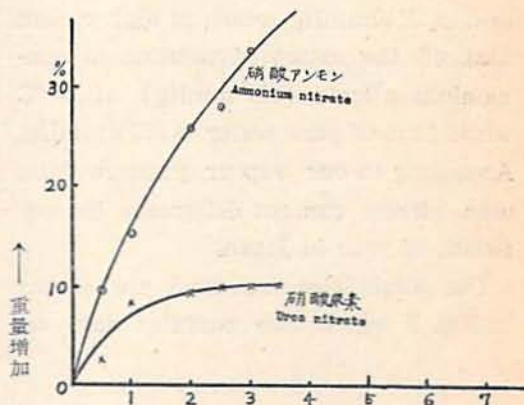


図7 吸湿速度 30.3°C → 時間

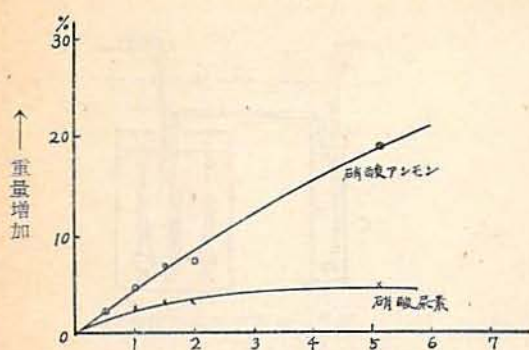


図8 吸湿速度 12.3°C → 時間

b. 結果

測定結果は、図7および図8に示す。

恒温槽の温度が 30.3°C の場合には、硝安は、1時間後には約15%の重量増加がみられ、その結果、完全に潮解してシロップ状を呈したが、それでもなお、水分を吸収する傾向はつづいた。

これに反し硝尿は、2.5時間後に約10%吸湿したが、あたかも水分で飽和したかのとき傾向を示してそれ

以上の吸湿はほとんどみられず、しかもこの場合でも潮解はせず、本のままの状態をたもつていた。

12.5°C の場合でも傾向は同様で硝安は5時間後には潮解したが、硝尿は4%の重量増加にとどまつた。

む す び

以上の測定結果から以下のような事がいえる。

(1) 硝尿は硝安に比して吸湿性は少く、とくに潮解する傾向は非常に小さい。

(2) 日本の年間の平均水蒸気圧は硝尿の飽和水溶液の示す水蒸気圧より低く、したがって硝尿を空气中に放置しても潮解するおそれはない。

文 献

- 1) 鮫島：物理化学実験法 (1939)
化学実験学第一部 物理化学篇 I, 219 (1942)
- 2) 理科年表 昭32
- 3) E. Tänecke E Rahlfs: Z. anorg. Chem. 192, 237 (1930)

On the Hygroscopic Nature of Urea Nitrate

by

Yojiro Mizushima and Seieteu Nagayama

The vapor pressures on the saturated aqueous] solution of urea nitrate at 2°C to 60°C were statically measured (Fig. 3) and shown in Fig. 4 A and B. For example, the vapor pressure on the solution is 22.10mmHg which is higher than that of the saturated solution of ammonium nitrate (14.7 mmHg) at 25 °C while that of pure water is 23.79 mmHg. According to our vapour pressure data, urea nitrate can not deliquesce in any month of year in Japan.

The solubilities measured are shown in Fig. 2 which also contains data on

ammonium nitrate quoted from a literature. From the vapor pressure and solubility data we can derive the heat of solution as 9.30kcal/mol.

The rates of absorption of water vapor by powdered crystals were measured on spring balance in the flow of air saturated by water vapor at 12.3 and 30.3°C (Fig. 6), and shown in Fig. 7 at 30°C. Ammonium nitrate is utterly liquified after 1 hrs, but urea nitrate obtained nothing more than 6% moisture at that time.

(Tokyo Industrial Research Institute),