

## 硝酸塩の溶解度(第5報)

## 硝酸アンモニウム—硝酸ヒドラジン—水系の平衡

原 泰毅\*, 中村英嗣\*, 廣崎義一\*\*,  
枝村康司\*\*, 長田英世\*

硝酸ヒドラジン ( $N_2H_5NO_3$ )—水および  $NH_4NO_3$ — $N_2H_5NO_3$  2成分系の平衡状態図を作成し、共融点としてそれぞれ、 $N_2H_5NO_3$  39.5%— $H_2O$  60.5%,  $-10^\circ C$  および  $N_2H_5NO_3$  66%— $NH_4NO_3$  34%,  $47^\circ C$  を得た。また、 $NH_4NO_3$ — $N_2H_5NO_3$ — $H_2O$  3成分系平衡状態図を残留法によって作成した。種々の温度における等温不変点 (Isothermal invariant point) を外挿することによって3成分系共融組成:  $NH_4NO_3/N_2H_5NO_3/H_2O=34/21/45$  (Wt/Wt) を決定し、冷却曲線法と低温 DTA 法を用いて共融温度:  $-21^\circ C$  を求めた。いずれの系においても、飽和溶液と平衡にある固相は  $NH_4NO_3$ ,  $N_2H_5NO_3$  あるいは水で、含水塩や複塩の生成は認められなかった。

さらに、 $NH_4NO_3/N_2H_5NO_3/H_2O$  3成分モデル混合物の溶液状態および、溶液からの  $N_2H_5NO_3$  の析出条件を検討した。

## 1. 緒言

硝酸アンモニウム (以下 AN と略記) を主な酸化剤とした含水爆薬および濃厚な AN 水溶液を分散相としたエマルジョン爆薬の研究あるいは製造において、その基礎的知識として種々の条件下における AN の溶解性を知ることが重要である。即ち、第2成分として加える硝酸塩 (硝酸ナトリウム: 以下 SN と略記, 硝酸カルシウム: 以下 CN と略記) や鋭感剤として加える第3成分混合系の溶液状態を知ることが重要である。

種々の硝酸塩の溶解度は古くから測定されているが、常温以上の温度におけるデータが多く、低温領域の測定値が不足して完全な状態図が画けない。含水爆薬類の低温安定性や貯蔵安定性を検討する上では、これら硝酸塩の低温領域における溶解性を知る必要がある。AN—水系に SN や CN を加えた3成分系の平衡状態図<sup>1)</sup>あるいは鋭感剤としてモノメチルアミン硝酸塩<sup>2)</sup> (以下 MAN と略記) や塩素酸ナトリウム<sup>3)</sup> を加えた系の平衡関係については前報<sup>3)</sup> までに報告した。

本報告は、鋭感剤として硝酸ヒドラジン (以下 HN

と略記) を用いたエマルジョン爆薬の研究<sup>4)5)</sup> を行うに当り、HN の AN 水溶液に対する溶解性を知る必要があり、HN—水系、HN—AN 系および AN—HN—水系の平衡状態図を作成し、種々の AN/HN 水溶液から熱に対して不安定な固相 HN の析出条件を検討したものである。

なお、AN—水系の溶解度のデータは古くは1918年の Radenbush<sup>6)</sup> のものから1957年の Urazov ら<sup>7)</sup> のものまでの約40年間のデータを集約したもの<sup>8)</sup> を参考にした。

## 2. 実験

## 2.1 試料

AN は市販の特級試薬を水で再結晶して用い、HN は市販のヒドラジンヒドラートを硝酸で中和後、減圧下で濃縮して結晶を析出させ、この結晶を水—エタノール混合溶媒で再結晶して用いた。

## 2.2 平衡状態図の作成

HN—水2成分系および AN—HN 2成分系状態図は冷却曲線法によって作成した。AN—HN—水3成分系の平衡状態図は前報<sup>3)</sup> までと同様な残留法<sup>9)</sup> によった。残留法における各塩の濃度は次のようにして求めた。 $N_2H_5^+$  イオン濃度を P—ジメチルアミノベンツアルデヒドを用いる比色法<sup>10)</sup> (458 nm) で、 $NO_3^-$  イオン濃度を分光々度法<sup>11)</sup> (301 nm) によって測定し、HN 濃度は  $N_2H_5^+$  イオン濃度、AN 濃度は  $NO_3^-$  イオ

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

\*\*日本油脂㈱武豊工場化薬研究所

〒470-23 愛知県知多郡武豊町西門 82

TEL 0569-72-1221

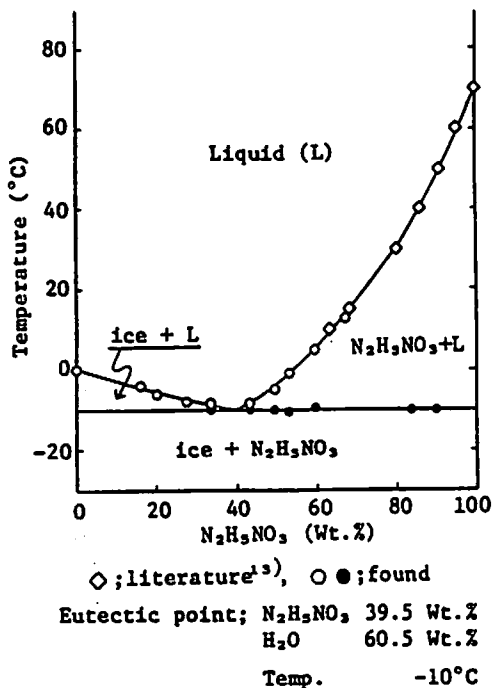


Fig. 1 Phase diagram for the binary system hydrazinium nitrate—water

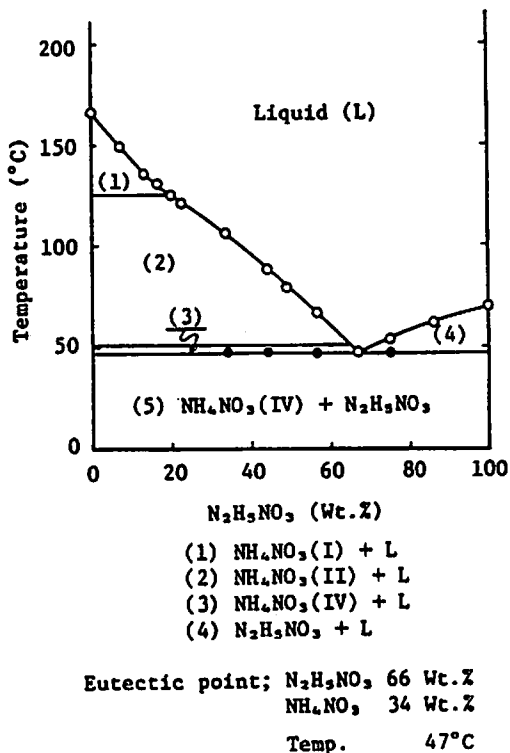


Fig. 2 Phase diagram for the binary system ammonium nitrate—hydrazinium nitrate

ン濃度とHN濃度との差として求め、水分量は全量から全塩を差し引いて求めた。

3成分共融温度は種々の温度における等温不変点を外挿して求めた共融組成混合物の冷却曲線法および低温DTA法<sup>12)</sup>により決定した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 硝酸ヒドラジン—水2成分系の平衡

HN—水2成分系の状態図をFig. 1に示した。HNの10°C以上の温度における溶解度は古くから知られており、そのデータ<sup>11)</sup>もFig. 1に併記した。HNの含水塩の形状は認められず、この系で存在する固相は純粋なHNと氷のみである。共融組成におけるHN濃度は約40%とAN<sup>9)</sup>(42.4%), SN<sup>12)</sup>(38.1%), CA<sup>13)</sup>(43%)と同程度で、溶解度は高い方である。しかし共融温度は $-10^\circ C$ でAN( $-16.8^\circ C$ ), MAN<sup>2)</sup>( $-24.5^\circ C$ ), SN( $-18.2^\circ C$ )などにくらべると高い。これは溶解度(重量組成)と化合物の式量との比(溶解モル数)が一番小さく、共融点における水の凝固点降下に及ぼす効果が小さいことがわかる。

HNの融点は70°Cと低く、共融温度と融点の幅が他の硝酸塩にくらべて狭いので、溶解度の温度依存性は大きい。これは、濃厚溶液に理想系の熱力学を定量的に応用することは出来ないが、溶解熱<sup>14)</sup>が大きいことを意味する。

#### 3.2 硝酸—硝酸ヒドラジン2成分系の平衡

AN—HN2成分系の状態図をFig. 2に示した。この系でも、両者の化合物(複塩)あるいは固溶体の形成は認められない。同図の各領域に存在する安定な相を図の下部に示した。水分を含まないANは $51.5^\circ C$ で斜方晶系(IV相)から正方晶形(II相)へ転移する<sup>15)</sup>II相から立方晶形(I相)への転移温度で、液相線に変曲点( $126^\circ C$ )が認められるが、この温度もNagatani<sup>16)</sup>らの報告した温度と一致する。

ANとHNの共融組成はAN34%, HN66Wt.%で、共融温度は $47^\circ C$ であった。HNにANを添加した混合物の凝固点を測定したBarlotら<sup>17)</sup>のデータは全体的に本実験の温度よりも低く、共融点はHN68Wt.%,  $43^\circ C$ としている。これは測定の際の過冷却が原因であろう。

#### 3.3 硝酸—硝酸ヒドラジン—水3成分系の平衡

AN—HN—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 $40^\circ C$ および $-20^\circ C$ の結果をFig. 3に図示した。図中の白丸は飽和溶液を、黒丸は固相を含む溶液の組成を示す。このように、2つの点を結ぶ対応線(Tie line)の集まる点

Table 1 Solubility data for the ternary system  $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$

Temp. (°C)	Liquid phase (Wt. %)			Wet solid phase (Wt. %)			Solid phase
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	
40	0	85.9	14.1	—	—	—	HN
	11.1	76.2	12.7	10.9	77.1	12.0	HN
	21.8	69.4	8.8	23.5	67.9	8.6	HN
	31.8	64.0	4.2	31.0	65.0	4.0	HN
	35.6	61.6	2.8	35.5	62.1	2.4	AN+HN
	38.2	53.9	7.9	49.1	45.1	5.8	AN
	49.6	36.1	14.3	63.4	26.0	10.6	AN
	68.4	6.4	25.2	81.2	3.9	14.9	AN
	64.2	13.1	22.7	77.4	8.1	14.5	AN
	47.9	38.8	13.3	65.5	25.9	8.6	AN
74.6	0	25.4	—	—	—	AN	
20	0	72.7	27.3	—	—	—	HN
	24.0	57.4	18.6	13.8	72.9	13.3	HN
	34.2	50.8	15.0	17.4	73.1	9.5	HN
	36.7	49.7	13.6	14.9	79.2	5.9	HN
	37.6	49.8	13.2	24.6	66.3	9.1	HN
	35.2	51.2	13.6	43.1	48.1	8.8	AN+HN
	39.3	46.1	14.6	57.5	31.9	10.6	AN
	43.8	38.1	18.1	61.4	27.3	11.3	AN
	37.5	47.9	14.6	52.9	36.8	10.3	AN
	54.8	22.9	22.3	59.6	23.7	16.7	AN
	59.8	9.4	30.8	74.5	3.4	22.1	AN
	65.5	0	34.5	—	—	—	AN
0	0	54.5	45.5	—	—	—	HN
	23.8	40.4	35.8	11.3	73.4	15.3	HN
	13.1	45.1	41.8	7.0	81.4	11.6	HN
	36.4	37.8	25.8	25.4	56.6	18.0	HN
	39.0	35.7	25.3	58.7	31.5	9.8	AN+HN
	36.5	38.5	25.0	27.9	62.6	9.5	AN+HN
	37.4	38.0	24.6	58.5	25.3	16.2	AN
	42.9	24.6	32.5	56.6	18.2	25.2	AN
	49.7	8.0	42.3	69.0	4.8	26.2	AN
	54.0	0	46.0	—	—	—	AN
-20	34.6	24.7	40.7	24.1	53.4	22.5	HN
	30.6	22.4	47.0	22.5	26.2	51.3	HN+H <sub>2</sub> O
	37.3	22.6	40.1	38.8	33.0	28.2	AN+HN
	34.9	21.3	43.8	43.6	18.5	37.9	AN
	38.0	12.5	49.5	52.5	9.2	38.3	AN
	36.0	14.4	49.6	28.5	10.0	61.5	H <sub>2</sub> O
	34.9	18.4	46.7	18.4	9.8	71.8	H <sub>2</sub> O

Invariant point data for the ternary system of  $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$

Temperature ; -21°C

Composition ;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  34,  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$  21,  $\text{H}_2\text{O}$  45 Wt. %

AN ;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , HN ;  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$

が、そ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 AN および HN のみで、含水塩や複塩の生成は認められなかった。0°C以下では AN, HN の他に氷が固相

として存在し、-20°Cでは不飽和溶液の存在する領域は極端に狭くなる。

種々の温度における溶解度曲線を Fig. 4 に示した。常温以上では AN の溶解度よりも HN の溶解度の方が大きい。先にも述べたように HN の溶解度の温度依

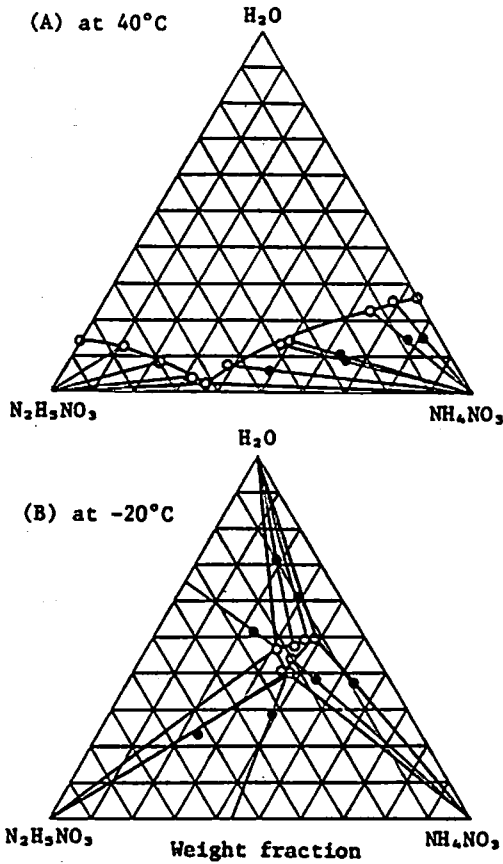


Fig. 3 Phase diagrams for the system ammonium nitrate—hydrazinium nitrate—water at 40°C and at -20°C

存性が大きいために、低温になるほどANの固相が存在する領域よりもHNが固相として存在する領域が広がる。

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) を外挿して (図中の破線)、3成分系共融組成を求めるとAN/HN/H<sub>2</sub>O=34/21/45 (Wt %) となり、また、共融温度は-21°Cとなった。HN—水2成分系共融温度が他の硝酸塩の場合にくらべて高いことを述べたが、3成分共融温度も、SN<sup>1)</sup> (-25°C) やMAN<sup>2)</sup> (-31°C) とANおよび水の3成分共融温度と比較すると高い。

#### 3.4 モデル混合物の溶液状態

ANは少量の試料を加熱すると融解後に蒸発するため、DTA法による熱分析では吸熱ピーク<sup>18)</sup>しか観測されないが、加圧下で測定すると約260°Cで発熱分解が生起する。一方、HNは常圧下と加圧下とでDTA曲線に差はなく180~190°Cで発熱分解<sup>20)</sup>が始まる。したがって、AN/HN混合物水溶液の取扱い上にお

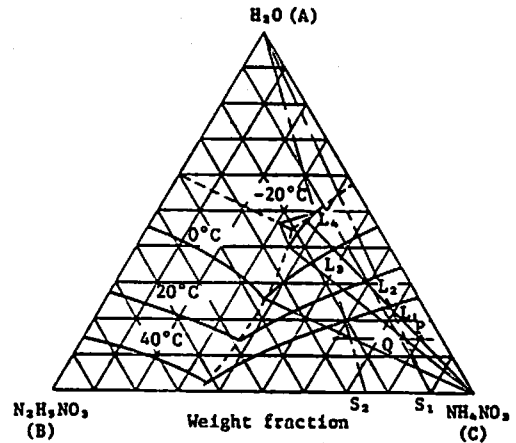


Fig. 4 Solubility curves for the system ammonium nitrate—hydrazinium nitrate—water at various temperatures

いて、比較的不安定な固相HNの析出条件を知ることが重要である。

例えば、エマルジョン爆薬の組成の一例として、硝酸塩 (AN+HN)/H<sub>2</sub>O=85/15の組成について、各温度でHNの析出する最大HN/AN比を求めると次のようになる。-20°CではRCと水15%の線との交点QにおけるHN/AN比は、AQの延長線とBCととの交点S<sub>1</sub>であるから、その比は11/89である。0°Cでは同様にS<sub>2</sub>の組成(26/74)で示され、HNを鋭感剤として用いる組成<sup>4)</sup>よりはるかに大となる。また40°C以上の温度においては、HNを液底体とする溶解度曲線が水15%の線よりも下側にあるため、いかなる混合比においてもHNが析出することはない。

次に、AN/HN/H<sub>2</sub>O=80/5/15の混合物(点P)の状態の温度変化を検討する。混合物Pの40°Cにおける状態は、固相S<sub>0</sub>(AN)と溶液L<sub>1</sub>とが平衡状態にあり、その重量比はL<sub>1</sub>P/CPで示される。CPの延長線が、種々の温度における溶解度曲線と交わる点(L<sub>1</sub>~L<sub>4</sub>)はいずれもAN(S<sub>0</sub>)を固相とする領域で、その溶液の組成と固相量/液相量比をTable 2にまとめた。温度の低下とともに固相量が多くなるのは当然のことであるが、この固相と平衡にある溶液の組成は、析出するのがANのみであるからAN濃度が低下してHN濃度が高くなる。しかし、-20°Cまでの温度ではHNが析出することはない。

#### 4. 結論

HN—水およびAN—HN 2成分系の平衡状態図を作成し、共融組成および共融温度として、前者についてはHN39.5%, H<sub>2</sub>O60.5%, -10°C, 後者についてはHN66%, AN34%, 47°Cを得た。

Table 2 Composition of liquid phase and solid/liquid ratio of ternary mixture of  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O} = 80/5/15$

Temp. (°C)	Liquid phase (Wt. %)			Solid phase	Solid/Liquid (Wt./Wt.)
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$		
40	64	8	24	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	0.60
20	59	10	31	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	1.06
0	46	14	40	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	1.65
-20	37	16	47	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	2.17

AN—HN—水3成分系平衡状態図を $-20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ の温度範囲の4つの温度で作成した。この系に存在する固相はAN, HN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成分共融温度は $-21^\circ\text{C}$ 、共融組成はAN 34%、HN 21%、 $\text{H}_2\text{O}$  45%であった。

この系で最も熱的に不安定なHNの析出条件を検討した。一つは、全硝酸塩85対水15の組成におけるHNの析出する最大HN/AN比を求め、 $-20^\circ\text{C}$ では11/89、 $0^\circ\text{C}$ では26/74を得た。一方、AN/HN/ $\text{H}_2\text{O}$ のモデル組成として80/5/15の混合物の種々の温度における状態を検討してTable 2の結果を得た。この組成で、 $-20^\circ\text{C}$ までの温度でHNが析出しないことを確認した。

#### 文 献

- 1) 中村英嗣, 原泰毅, 長田英世, 工業火薬, 43, 63 (1982)
- 2) *ibid.*, 43, 310 (1982)
- 3) 原泰毅, 岩尾淳子, 中村英嗣, 広崎義一, 服部勝英, 長田英世, *ibid.*, 45, 267 (1984)
- 4) 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
- 5) K. Edamura, Y. Hirotsaki, H. Sakai, K. Hattori and T. Sakurai, Paul Vielle Scientific Meeting (1984)
- 6) W. H. Rodenbush, J. Am. Chem. Soc., 40, 1204 (1918)
- 7) G. G. Urazov and Z. N. Shevtsova, Zh. Neorgan. Khim., 2, 655 (1957)
- 8) W. F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds - Seidell", vol. 2, American Chemical Society (1965) p. 199
- 9) 中森一誠, "近代工業化学 13, 無機工業化学", 朝倉書店 (1970) p. 199
- 10) G. W. Watt and J. D. Chrisp, Anal. Chem., 24, 2006 (1952)
- 11) 浜口博, 黒田六郎, 遠藤信也, 分析化学, 7, 409 (1958)
- 12) 原泰毅, 高橋勝彦, 中村英嗣, 竹内文雄, 酒井洋, 長田英世, 工業火薬, 45, 129 (1984)
- 13) 文献 8) の p. 786
- 14) 例えば千原秀昭, "物理化学実験法", 東京化学同人, (1968) p. 119
- 15) 長谷昌紀, 清山哲郎, 工化, 67, 2010 (1964)
- 16) M. Nagatani, T. Seiyama, M. Sakiyama, H. Suga and S. Seki, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1833 (1967)
- 17) J. Balot and S. Marsaule, Compt. Rend., 226, 1981 (1948)
- 18) G. Krien, Explosivstoffe, 1955, 205
- 19) 原泰毅, 中村英嗣, 鳥飼隆顕, 長田英世, 工業火薬, 43, 9 (1982)
- 20) 未発表

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

by Yasutake HARA\*, Hidetsugu NAKAMURA\*, Yoshikazu HIROSAKI\*\*,  
Koji EDAMURA\*\* and Hideyo OSADA\*

Phase diagrams of the binary hydrazinium nitrate ( $N_2H_5NO_3$ ) - water system and ammonium nitrate ( $NH_4NO_3$ ) -  $N_2H_5NO_3$  system were constructed from the cooling curves. The eutectic composition and temperatures are 39.5%  $N_2H_5NO_3$ , 60.5% water and  $-10^\circ C$  for the former, and 66%  $N_2H_5NO_3$ , 34%  $NH_4NO_3$  and  $47^\circ C$  for the latter.

Phase diagrams of  $NH_4NO_3$  -  $N_2H_5NO_3$  - water ternary system at various temperatures were made by the residual method. Ternary eutectic composition for this system contains 34%  $NH_4NO_3$ , 21%  $N_2H_5NO_3$  and 45% water by weight at  $-21^\circ C$ . Neither double salts nor hydrated salts were obtained in this system.

The equilibrium situation of ternary model mixtures and the precipitation condition of unstable solid  $N_2H_5NO_3$  from solution can be predicted from these diagrams.

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

\*\*Chemicals & Explosives Lab., Nippon Oil & Fats Co. Ltd. 82  
Nishimon, Taketoyo-cho, Chita-gun, Aichi-ken, Japan)