



Table 1 Solubility data for the ternary system MAN-NaNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O

Temp. (°C)	Liquid phase (Wt.%)			Wet solid phase (Wt.%)			solid phase
	MAN	NaNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	MAN	NaNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	
40	85.0	0	15.0	...	...	...	MAN*
	77.6	9.1	13.3	80.2	11.5	8.3	MAN+SN*
	56.2	20.7	23.1	37.7	46.5	15.8	SN
	30.6	33.5	35.9	13.6	72.1	14.3	SN
	24.1	36.1	39.8	12.5	66.7	20.8	SN
	14.2	42.1	43.7	7.6	68.9	23.5	SN
	0	51.0	49.0	...	...	...	SN
20	77.3	0	22.7	...	...	...	MAN
	72.7	6.3	21.0	85.1	6.0	8.9	MAN
	69.7	10.5	19.8	82.3	10.2	7.5	MAN+SN
	52.9	19.1	28.0	32.9	49.5	17.6	SN
	31.6	29.0	39.4	18.4	58.6	23.0	SN
	13.5	38.9	47.6	7.7	66.0	26.3	SN
	0	46.8	53.2	...	...	...	SN

\*MAN; CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, SN; NaNO<sub>3</sub>

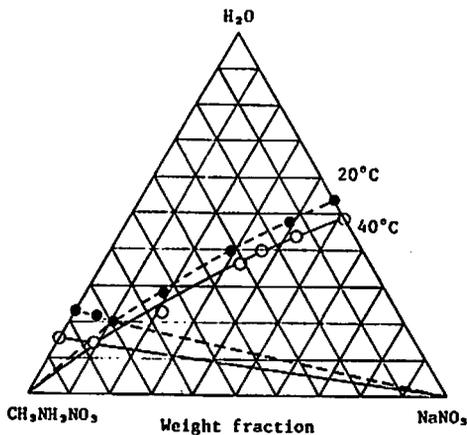


Fig. 1 Solubility polytherm of the system CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O

に、後者については著者らの第2報<sup>3)</sup>に報告されている。

### 3.3 AN-MAN-SN-H<sub>2</sub>O 4成分系の平衡

AN-MAN-SN-H<sub>2</sub>O 4成分系の40°C, 20°Cおよび0°Cにおける溶解平衡データをTable 2に示し、Fig. 2には20°Cの場合について、飽和溶液の組成および固相を含む溶液 (Wet solid phase)の組成とを結ぶ残留法の作図を行った。下図は飽和溶液中の各塩の

組成を平面図で示し、上部の図は水分量を加えた立体図である。水分量は全塩量100gに対するグラム数で示した。

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。図が繁雑になるので黒丸は平面図のみにプロットした。また、立体図の三角柱の3つの側面は、2種の塩と水との3成分系の状態図であり、Table 1および既報のデータの水分量を上記のように換算してプロットしたものであるが、図中の丸印は省略した。さらに、3つの温度のデータを1つの図にまとめると重なり合うので、40°Cおよび0°Cの結果はFig. 3に示した。

飽和溶液の組成が3つの曲面ADGF, BEGD, CFGE上にあるとき、それぞれの溶液は1つの固相と平衡にある。例えば、ADGF上の溶液と平衡にある固相はSNである。同様にBEGD上にある溶液はMANと、CFGE上であればANと平衡にある。この系ではSNの溶解度が最も小さく、面ADGFの面積が一番大きい。次いでAN, MANの順となっている。

面と面との接点即ち、曲線DG, EG, FG上の飽和溶液は2種の固相と平衡にある。例えば飽和溶液の組成がFG上にあるとき、この溶液と平衡にある固相はSNとANである。

3種の塩が同時に溶液と平衡にあるのはG点の組成

Table 2 Solubility data for the ternary system  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--MAN--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$

Temp. (°C)	Liquid phase (Wt.%)				Wet solid phase (Wt.%)				solid phase
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	MAN	$\text{NaNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}^*$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	MAN	$\text{NaNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}^*$	
40	9.9	87.1	3.0	10.9	9.2	75.6	15.2	5.3	SN* + MAN*
	16.5	80.4	3.1	9.2	11.9	67.3	20.8	7.2	SN + MAN
	29.0	69.0	2.0	6.0	48.1	44.7	7.2	7.4	SN + AN + MAN
	39.1	57.0	3.9	9.3	51.9	30.0	18.1	5.8	SN + AN*
	32.2	64.5	3.3	7.6	40.4	38.6	21.0	4.4	SN + AN
	50.1	40.0	9.9	14.7	51.2	20.8	28.0	11.4	SN + AN
	57.3	30.1	12.6	18.3	56.6	14.6	28.8	12.4	SN + AN
	64.0	18.6	17.4	21.7	69.2	8.7	22.1	13.8	SN + AN
	0	89.4	10.6	15.2	...	...	...	...	AN + MAN
	35.8	64.2	0	6.8	...	...	...	...	AN + MAN
74.3	0	25.7	25.9	...	...	...	...	SN + AN	
20	9.0	86.4	4.6	22.8	6.3	78.3	15.4	8.2	SN + MAN
	20.5	76.1	3.4	18.0	12.0	52.5	35.5	6.2	SN + MAN
	28.8	67.0	4.2	13.9	30.1	40.3	29.6	7.0	SN + AN + MAN
	38.9	57.5	3.6	17.3	54.5	23.4	22.1	9.1	SN + AN
	45.0	49.4	5.6	19.7	72.4	23.1	4.5	9.7	SN + AN
	48.3	40.2	11.5	23.3	56.2	17.6	26.2	11.4	SN + AN
	56.0	22.8	21.2	28.5	63.7	7.9	28.4	9.8	SN + AN
	0	87.5	12.5	24.8	...	...	...	...	SN + MAN
	66.9	0	33.1	39.1	...	...	...	...	SN + AN
	34.6	65.4	0	15.2	...	...	...	...	AN + MAN
0	53.7	19.6	26.7	47.0	47.9	14.6	37.5	15.5	SN + AN
	43.4	36.7	19.9	37.5	53.5	13.2	33.3	16.4	SN + AN
	38.3	46.7	15.0	30.9	39.6	17.3	43.1	14.2	SN + AN
	21.9	68.5	9.6	25.7	18.0	65.2	16.8	11.6	SN + MAN
	12.4	76.0	11.6	34.5	7.7	58.1	34.2	15.9	SN + MAN
	30.1	59.0	10.9	19.0	23.9	67.5	8.6	6.6	SN + AN + MAN
	32.9	59.9	7.2	23.8	40.7	53.7	5.6	8.4	AN + MAN
	0	80.0	20.0	40.8	...	...	...	...	SN + MAN
	60.3	0	39.7	56.0	...	...	...	...	SN + AN
	36.6	63.4	0	28.4	...	...	...	...	AN + MAN

\* $\text{H}_2\text{O}$ /Total salts (Wt./Wt.)

AN:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , MAN:  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NO}_3$ , SN:  $\text{NaNO}_3$ .

を持つ溶液 (合致溶液) のみである。成分数  $C$  は 4 であり、相数  $P$  が 4、定圧、定温の条件下にあるから自由度  $F$  は  $F = C - P = 0$  で、 $G$  点は不変点である。この

ように飽和溶液の組成が存在する領域と、その溶液と平衡にある固相、および定圧、定温下における自由度を Table 3 に整理した。

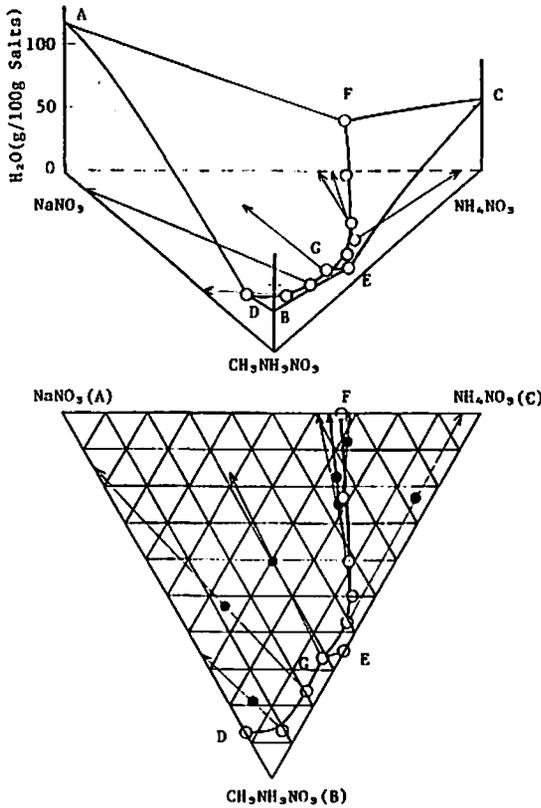


Fig 2 The system  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CH}_3\text{NH}_2\text{NO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  at 20°C

水を含まないAN-MAN 2成分系の共融温度が55.5°C<sup>9)</sup>であるから、40°Cにおける合致溶液(G)の水分量は少なく、平面図の直線BCに接近している。また、AN-MAN-H<sub>2</sub>O系の不変点におけるAN/MANの重量比は、ほとんど温度によらないので<sup>3)</sup>、E点は温度が変わっても移動しないが、SNの溶解度の温度依存性が大きいので、温度の低下とともにG点は三角形の中心部に向かって移動する。

飽和溶液の水分量を立面図に投影すると、種々の混合物の飽和溶液および固相の組成や、温度変化および水分の移動にともなう組成変化を知ることが出来る<sup>9)</sup>が、ここでは含水爆薬として使用される混合物の一例として、AN/MAN/SN/H<sub>2</sub>O=40/15/30/15 (wt./wt.)の各温度における飽和溶液および固相の組成を、状態図から読み取った値と実測値とを比較し、Table 4に示した。

40°Cで存在する固相はSNのみであるが20°CではANも析出し、0°Cでは固相中のANが増加する。温度が低下すると溶解度の小さなSNとANが析出していくので、飽和溶液の組成はMANの濃度が大きくなる。

#### 4. 結論

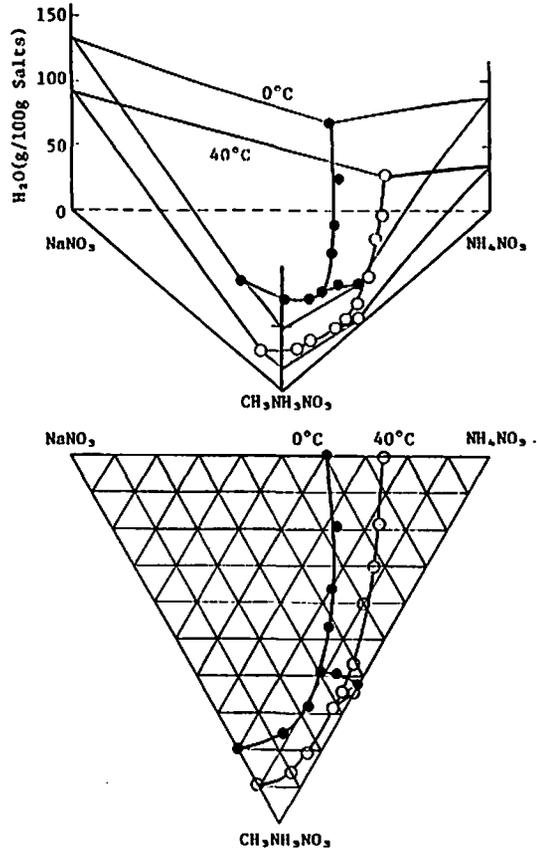


Fig 3 The system  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CH}_3\text{NH}_2\text{NO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  at 40°C and 0°C

Table 3 Solid phase and degrees of freedom at isothermal and isobaric condition in Fig. 2 and Fig. 3

Area	Solid phase	Degrees of freedom
ADGF	SN	2
BEGD	MAN	2
CFGE	AN	2
DG	SN + MAN	1
EG	MAN + AN	1
FG	AN + SN	1
G	SN + MAN + AN	0
D	SN + MAN	0*
E	MAN + AN	0*
F	AN + SN	0*

\*ternary invariant point

SN;  $\text{NaNO}_3$ , MAN;  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NO}_3$ , AN;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

40°C, 20°Cおよび0°CにおけるAN-MAN-SN-H<sub>2</sub>O 4成分系の平衡状態図を作成した。この系においては

Table 4 Composition change of liquid and solid phase with temperature for the mixture AN/SN/MAN/H<sub>2</sub>O = 40/15/30/15 (Wt./Wt.)

Temp. (°C)	Salts	Liquid phase		Solid phase	
		calcd.	found	calcd.	found
40	AN	50	49.4	0	0
	MAN	38	37.0	0	0
	SN	12	13.6	100	100
20	AN	42	43.5	63	61.5
	MAN	46.5	43.7	0	0
	SN	11.5	12.8	37	38.5
0	AN	34	35.4	72	72.5
	MAN	53	54.3	0	0
	SN	13	10.3	28	27.5

AN: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, MAN: CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, SN: NaNO<sub>3</sub>

含水塩や複塩の生成は認められなかった。

これらの状態図を用いることによって、種々の混合

物の平衡状態における溶液の組成や固相の組成を知ることが出来る。一例として、モデル混合物の飽和溶液および固相の温度による組成変化を、図から読み取った値と実測値とを比較した結果、良い一致を見た。

#### 文 献

- 1) 中村英嗣, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬, 43, 63 (1982)
- 2) W. F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds—Seidell", Vol. 2, American Chemical Soc. (1965) p715
- 3) 中村英嗣, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬, 43, 310 (1982)
- 4) 中森一誠, "近代工業化学13, 無機工業化学", 朝倉書店 (1970) p199
- 5) 原 泰毅, 安部浩志, 中村英嗣, 広崎義一, 枝村康司, 長田英世, 工業火薬, 47, 91 (1986)
- 6) 浜口 博, 黒田六郎, 遠藤信也, 分析化学, 7, 409 (1958)
- 7) 日本化学会編, "分析化学便覧", 丸善 (1981) p160
- 8) 原 泰毅, 未発表, LA-6585-MS Informal Report p36

## Solubilities of Some Nitrates in Aqueous Solution (X III)

### Phase Equilibrium for the System Ammonium Nitrate– Monomethylammonium Nitrate–Sodium Nitrate–Water

by Yasutake HARA\*, Hiroaki MIYOSHI\*, Hidetsugu NAKAMURA\*  
and Tomoji SUNAGAWA\*\*

The phase diagram for the system ammonium nitrate–monomethylammonium nitrate sodium nitrate–water was determined at 40°C, 20°C and 0°C by the residual method. The results indicate no complex salt or hydrated salt formation.

The equilibrium situation of four component mixtures, and the composition changes of liquid and solid phase with temperature can be predicted from these diagrams.

(\*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Sensui-cho, Tobata, Kitakyushu 804, Japan.

\*\*Industrial Explosives Section, Explosive's Laboratory, Asahi Chemical Industry Co. Ltd., 104 Mizushiri, Nobeoka 882, Japan)

---