

## 硝酸塩の溶解度(第14報)

## 硝酸アンモニウム-硝酸ナトリウム-硝酸カルシウム-水系の相平衡

原 泰毅\*, 桑村こずえ\*, 松本理子\*, 中村英嗣\*

硝酸ナトリウム-硝酸カルシウム-水3成分系状態図を作成し、さらに先に報告した2つの3成分系溶解度のデータを用いて、0℃および-10℃における硝酸アンモニウム-硝酸ナトリウム-硝酸カルシウム-水4成分系の固・液平衡状態図を残留法によって作成した。これらの系では硝酸カルシウムのみが含水塩( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )となり、その他複塩の形成は認められなかった。

これらの状態図を用いて、4成分混合物の状態や液相および固相の組成の温度変化等を知ることが出来る。

## 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過飽和のAN水溶液を分液相とするエマルジョン爆薬では、有効酸素量を増す目的<sup>1),2)</sup>やエマルジョンの安定度を高くするために<sup>3)</sup>, ANに他の酸化剤を混合して用いられている。本研究はこのようなANを主とする多成分系の溶液状態を知る目的で、0℃および-10℃におけるAN-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)-水4成分系に関連する相平衡状態図を作成した。

この4成分系の状態図を完成させるためには、それぞれの温度における次の3つの系の3成分系状態図のデータが必要である。すなわち、(A)AN-SN- $\text{H}_2\text{O}$ , (B)AN-CN- $\text{H}_2\text{O}$ , (C)SN-CN- $\text{H}_2\text{O}$ である。(A)および(B)の系についてはすでに報告<sup>4)</sup>した。また(C)の系に関しては、0℃以上の温度におけるデータはすでに報告<sup>5)</sup>されているので、本研究の目的に応じた、0℃と-10℃の状態図について報告する。

## 2. 実 験

## 2.1 試 料

AN, SNおよびCNはそれぞれ市販の特級試薬を水で再結晶して使用した。

## 2.2 状態図の作成

3成分および4成分系の状態図はいずれも残留法<sup>6)</sup>によって作成した。即ち、各種の塩あるいはその混合

物が液底体として存在するような種々の組成の混合物を作り、ときどきふりまぜながら恒温槽中に6時間以上放置し、飽和溶液および固相を含む溶液を分析する方法である。また、作図法は先に報告<sup>7)</sup>した4成分系と同じ方法にした。

残留法における各塩の濃度の測定は以下のように行った。全塩の濃度を硝酸イオンの濃度として分光光度法<sup>8)</sup>により決定し、水酸化ナトリウムを用いた導電率滴定法によるアンモニウムイオン濃度よりAN濃度を、EDTAを用いるキレート滴定法<sup>9)</sup>によるカルシウムイオン濃度よりCN濃度を決定し、SNの濃度を全塩濃度からANおよびCN濃度の差として求めた。最後に全量から全塩量の差として水分量を決定した。

## 3. 結果および考察

## 3.1 SN-CN-水3成分系の平衡

SN-CN-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溶液の、0℃および-10℃における組成をTable 1とFig. 1および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。両者が平衡状態にあり、2つの点を結ぶ対応線と正三角形の交点が、その溶液と平衡にある固相を示す。これらをTable 1の最後の列にまとめた。

0℃において、上記の2点を結ぶ対応線は正三角形の頂点( $\text{NaNO}_3$ )および水と $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を結ぶ辺上に集まる。即ち、この系で存在する安定な固相はSNとCNの含水塩( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )である。-10℃(Fig. 2)においては前記の2つの塩に加えて、水が固相として存在する領域が出来る。この系の特徴はSNよりもCNの溶解度が大きいので、図の左側の扇形よ

平成3年2月20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

Table 1 Solubility data for the ternary system  $\text{NaNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Temp. (°C)	Liquid phase (Wt.%)			Wet solid phase (Wt.%)			Solid phase
	$\text{NaNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaNO}_3$	$\text{Ca(NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	
0	42.7	0	57.3	...	...	...	$\text{NaNO}_3$
	30.5	13.8	55.7	61.5	7.9	30.6	$\text{NaNO}_3$
	22.8	26.3	50.9	53.7	15.7	30.6	$\text{NaNO}_3$
	15.3	38.4	46.3	47.8	24.0	28.2	$\text{NaNO}_3$
	13.3	43.2	43.5	22.1	43.2	34.7	$\text{C}^* + \text{NaNO}_3$
	9.5	44.7	45.8	6.3	55.5	38.2	C
	7.1	46.2	46.7	5.4	52.9	41.7	C
	0	49.6	50.4	...	...	...	C
-10	39.5	0	60.5	...	...	...	$\text{NaNO}_3$
	33.3	7.8	58.9	69.5	3.4	27.1	$\text{NaNO}_3$
	25.5	16.8	57.7	61.1	8.3	30.6	$\text{NaNO}_3$
	18.1	28.7	53.2	51.2	17.4	31.4	$\text{NaNO}_3$
	15.7	34.9	49.4	45.2	22.1	32.7	$\text{NaNO}_3$
	12.2	37.7	50.1	18.3	40.2	41.5	$\text{C} + \text{NaNO}_3$
	10.1	40.3	49.6	7.2	47.8	45.0	C
	7.4	42.1	50.5	6.6	48.3	45.1	C
	4.6	43.6	51.8	3.9	46.2	49.9	C
	0	45.9	54.1	...	...	...	C
	21.8	0	78.2	...	...	...	$\text{H}_2\text{O}$
	15.8	7.9	76.3	13.4	6.7	79.9	$\text{H}_2\text{O}$
	7.2	15.7	77.1	6.3	13.7	80.0	$\text{H}_2\text{O}$
	0	21.9	78.1	...	...	...	$\text{H}_2\text{O}$

°C :  $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

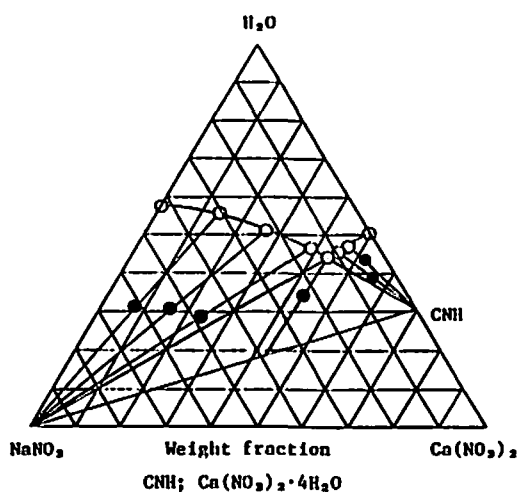


Fig. 1 Phase diagram for the ternary system  $\text{NaNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  at 0°C

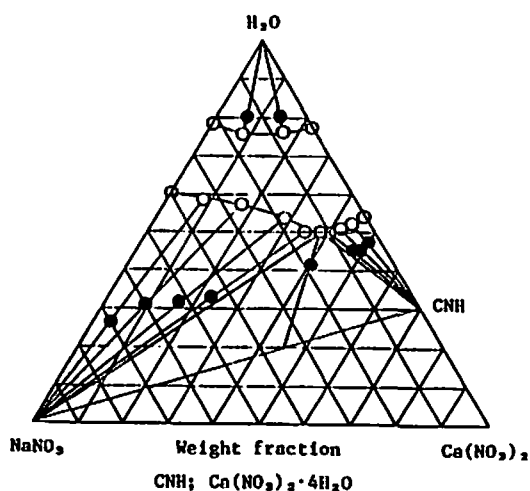


Fig. 2 Phase diagram for the ternary system  $\text{NaNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  at -10°C

りも右側の扇形が小さくなることである。

### 3.2 AN-SN-CN-水4成分系の平衡

AN-SN-CN-水4成分系の0℃および-10℃における溶解平衡データをTable 2に示し、状態図をFig. 3およびFig. 4に示した。下図は飽和溶液中の各塩の組成を平面図で示し、上図は水分量を加えた立体図である。なお水分量は全塩量100gに対するグラム数で示した。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的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。いずれも固相を含む溶液の組成を示す点(wet solid phase)は省略した。

飽和溶液の組成が3つの曲面ADGE, BDGF, CEGF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、ADGE上の溶液と平衡にある固相はANである。同様にBDGF上にある溶液はSNと、CEGF上であればCN(含水塩)と平衡にある。この系の特徴はSNの溶解度が一番小さく、面BDGFの

面積が最も大きい。

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DG上にあるとき、この溶液と平衡にある固相はANとSNである。

3種の塩が同時に溶液と平衡にあるのは、G点の組成を持つ溶液(合致溶液)のみである。定圧、定温下にあるからG点是不変点である<sup>7)</sup>。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。

温度が-10℃に低下すると溶解度が減少するので、立体図の水分量は増加するが、平面図の点D, E, F, Gおよび各点を結ぶ線はほとんど移動しない。これは溶解度の温度依存性が各塩でほとんど同じであるからである。

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、その温度変化お

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

Temp. (°C)	Liquid phase(Wt.%)				Wet solid phase(Wt.%)				Solid phase
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{NaNO}_3$	C*	$\text{H}_2\text{O}^*$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{NaNO}_3$	C*	$\text{H}_2\text{O}^*$	
0	55.1	30.1	14.8	53.0	64.7	26.7	8.6	30.1	AN*+SN*
	49.3	23.0	27.7	49.4	59.7	23.0	17.3	30.7	AN + SN
	46.2	18.9	34.9	42.9	24.8	56.7	18.5	22.9	AN + SN
	39.7	8.9	51.4	35.1	52.9	13.3	33.8	23.4	AN + SN
	38.0	5.5	56.5	32.6	27.2	3.7	69.1	37.0	AN+SN+C
	21.7	13.8	64.5	53.2	14.0	27.5	58.5	41.4	SN + C
	7.4	20.4	72.2	69.7	3.0	43.1	53.9	39.3	SN + C
	41.7	0	58.3	35.7	...	...	...	...	AN + C
	0	23.5	76.5	77.0	...	...	...	...	SN + C
	60.3	39.7	0	56.5	...	...	...	...	AN + SN
-10	51.8	30.2	18.0	63.1	60.4	25.8	13.8	50.3	AN + SN
	47.7	22.4	29.9	60.8	53.8	28.1	18.1	37.7	AN + SN
	42.0	15.8	42.2	52.9	39.5	33.5	27.0	32.8	AN + SN
	39.1	11.2	49.7	44.7	44.5	15.9	39.6	34.4	AN + SN
	37.9	9.5	52.6	46.8	41.3	15.4	43.3	34.7	AN+SN+C
	34.8	10.4	54.8	54.7	25.6	31.6	42.8	39.4	SN + C
	23.7	12.6	63.7	68.0	20.4	19.3	60.3	56.5	SN + C
	11.4	16.0	72.6	77.4	8.8	30.5	60.7	50.4	SN + C
	45.2	0	54.8	49.3	...	...	...	...	AN + C
	0	24.4	75.6	85.4	...	...	...	...	SN + C
	57.7	42.3	0	60.6	...	...	...	...	AN + SN

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

AN;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , SN;  $\text{NaNO}_3$ , C;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

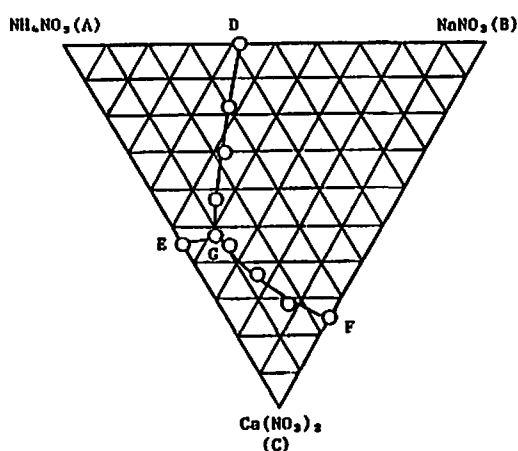
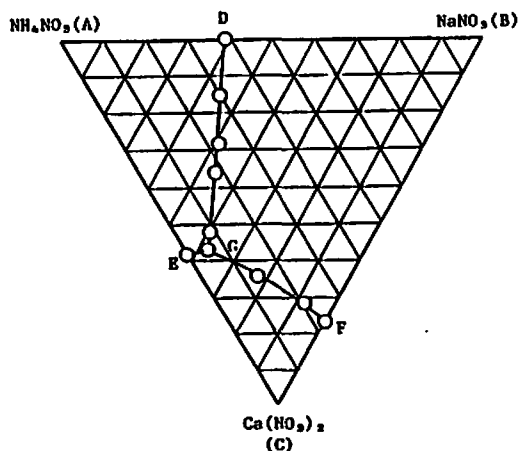
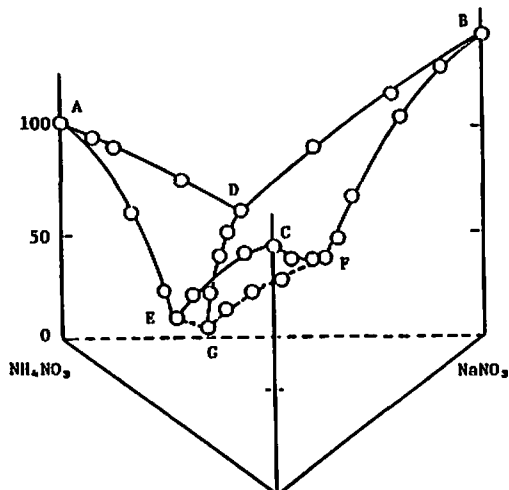
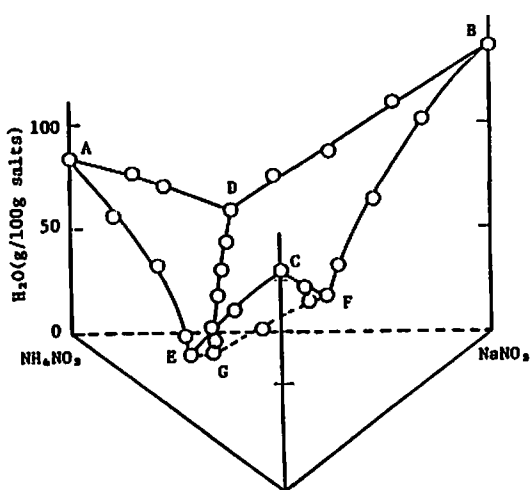


Fig. 3 Phase diagram for the four component system  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $\text{NaNO}_3$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  at  $0^\circ\text{C}$

Fig. 4 Phase diagram for the four component system  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $\text{NaNO}_3$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  at  $-10^\circ\text{C}$

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
ADGE	AN	2
BDGF	SN	2
CEGF	CN	2
DG	AN+SN	1
EG	AN+CN	1
FG	SN+CN	1
G	AN+SN+CN	0
D	AN+SN	0*
E	AN+CN	0*
F	SN+CN	0*

\*ternary invariant point

AN:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , SN:  $\text{NaNO}_3$ , C:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Table 4 Equilibrium data for the mixture of  
 $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NaNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O} = 83/10/7/20$

Temp. (°C)	Salts	Liquid phase		Solid phase	
		Calcd.	Found	Calcd.	Found
0	AN	61	60.7	100	100
	SN	23	23.4	0	0
	CN	16	15.9	0	0
-10	AN	55	53.1	100	100
	SN	27	29.1	0	0
	CN	18	17.8	0	0

AN:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , SN:  $\text{NaNO}_3$ , C:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

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>7)10)</sup>。先に報告した方法と同じ手法によって、混合物AN/SN/CN/ $\text{H}_2\text{O} = 83/10/7/20$ (wt./wt.)の各温度における溶液および固相の状態を状態図から読み取り、実測値と比較してTable 4にまとめた。

#### 4. 結 論

0°Cおよび-10°CにおけるSN-CN- $\text{H}_2\text{O}$  3成分系およびAN-SN-CN- $\text{H}_2\text{O}$  4成分系の平衡状態図を作成した。この系においてはCNの含水塩が存在するが、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組成を状態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) C. O. Leiber, 内田文宏訳, 工業火薬, 46, 270(1985)

2) 原 泰毅, 秋吉美也子, 中村英嗣, 工業火薬, 49, 152(1988)  
 3) 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)  
 4) 中村英嗣, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬, 43, 63(1982)  
 5) W. F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds-Seidell", vol. 2, American Chemical Soc., (1965) p. 621  
 6) 中森一誠, "近代工業化学13 無機工業化学", 朝倉書店(1970)p. 199  
 7) 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)  
 8) 浜口 博, 黒田六郎, 遠藤信也, 分析化学, 7, 409(1957)  
 9) 日本化学会北海道支部編, "水の分析", 化学同人(1986)p.187  
 10) 原 泰毅, 三好弘明, 中村英嗣, 砂川智司, 工業火薬, 52, 317(1991)

## Solubilities of Some Nitrates in Aqueous Solution (XIV)

### Phase Equilibrium for the System Ammonium Nitrate-Sodium Nitrate-Calcium Nitrate-Water

by Yasutake HARA\*, Kozue KUWAMURA\*, Yoshiko MATSUMOTO\*  
and Hidetsugu NAKAMURA\*

The phase diagrams for system ammonium nitrate-sodium nitrate-calcium nitrate-water were determined at 0°C and -10°C by the residual method.

The results indicated no complex salt, solid solution, or hydrated formation except Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O at these temperatures.

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)

---