

# 塩素酸ソーダの吸湿

原 泰毅・沖本誠一郎・長田英世\*

## 1. 結 言

塩素酸ソーダ ( $\text{NaClO}_3$ ) は火薬原料, 酸化剤, 除草剤などに使用されているが, 近年漂白剤として使用される二酸化塩素の発生原料としての用途が拡がっている。しかしわが国においては気候条件からこの  $\text{NaClO}_3$  が吸湿し, それにともなう固化現象が使用時の問題点となっている。筆者らは先に  $\text{NaClO}_3$  の熱反応性について報告<sup>1)</sup>したが, 今回は貯蔵性についてその吸湿現象をX線分析, 溶解熱および湿潤熱の測定, 水分吸着測定などの方法を用いて検討し,  $\text{NaClO}_3$  の結晶構造と吸湿性の関係, 不純物として混入している  $\text{NaCl}$  の影響および吸湿水分の移動にともなう固化現象について多少の知見を得たので報告する。

## 2. 実 験

### 2. 1 吸湿量の測定

ザートリュウス社製セミマイクロ天秤 (感度  $10^{-2}\text{mg}$ ) を Fig. 1 に示すように組立て, 一定粒度の試料約 2g

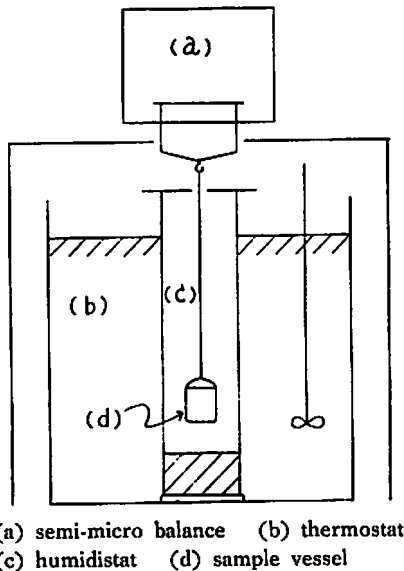


Fig. 1 Apparatus for measurement of hygroscopic degree

について, その重量増加量より吸湿量を求めた。水蒸気圧の調整には恒温槽内の底部に純水および苛性ソーダ溶液を入れ, 苛性ソーダの濃度を変えることによつてその平衡蒸気圧を化学便覧<sup>2)</sup>より求めて所定の水蒸気圧とした。なお試料はデシケーター中で乾燥し,  $\text{NaClO}_3$  の融点まで加熱した時の減量 (含水量) が 0.1%以下のものを用いた。

### 2. 2 溶解熱および湿潤熱の測定

応用電気研究所製の CM-502 型微量熱量計を用いた。この装置はサーモジュールを用いた双子型熱量計で, 既知熱量  $Q_0$  に対する面積  $A_0$  を基準として, 未知試料による熱変化面積  $A$  を記録紙に描かせて, 変化によつて生じた熱量  $Q$  を  $Q = Q_0 \times A/A_0$  より求めた。

溶解熱は水約 30ml 中に試料約 0.5g を精秤し, 温度  $20^\circ\text{C}$  で溶解させた時の吸熱量を測定し, 湿潤熱は温度  $20^\circ\text{C}$  における  $\text{NaClO}_3$  の飽和溶液 4ml に液底体として  $\text{NaClO}_3$  18.5g をさらに加えた溶液に, 試料 0.3g を投入した時発生する熱量を測定した。

### 2. 3 純度分析

$\text{NaClO}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$  の三成分の状態図の作製のための分析および純度分析は次のように行なつた。 $\text{NaCl}$  は常法により  $\text{AgNO}_3$  溶液で滴定し, クロム酸カリは光電分光光度法による  $\text{CrO}_4^{--}$  の吸収ピーク ( $\lambda_{\text{max}} = 272\text{m}\mu$ ) を用いて定量し,  $\text{NaClO}_3$  は硫酸第一鉄アンモン溶液を用いて  $\text{KMnO}_4$  溶液で滴定する常法を用いた。その結果を Table 1 に示す。

Table 1 Analysis of  $\text{NaClO}_3$

	Moisture %	NaCl %	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ %	$\text{NaClO}_3$ %
Industrial grade	1.70	4.64	0.080	92.9
Recrystallization (twice)	>0.1	0.24	>0.019	99.7

### 2. 4 X線分析

X線分析は島津製作所製ガイガー型X線分析装置を用い, 標準物質として石英を用いて歪の算出に対する補正を行なつた。

昭和43年11月25日受理

\*九州工業大学工業化学科燃焼工学教室 北九州市戸畑区仙水町 1-1

### 3. 結果および考察

#### 3.1 X線分析

ASTM<sup>3)</sup>に記載されている NaClO<sub>3</sub>、工業用 NaClO<sub>3</sub> およびこれを水で4回再結晶した試料のX線回折図を Fig. 2 に示す。ASTM に従い (210) 面の強度を 100 とした時の各面の相対的な強度を図示すると、工業用 NaClO<sub>3</sub> では (200) 面が異常に発達した結晶構造を有

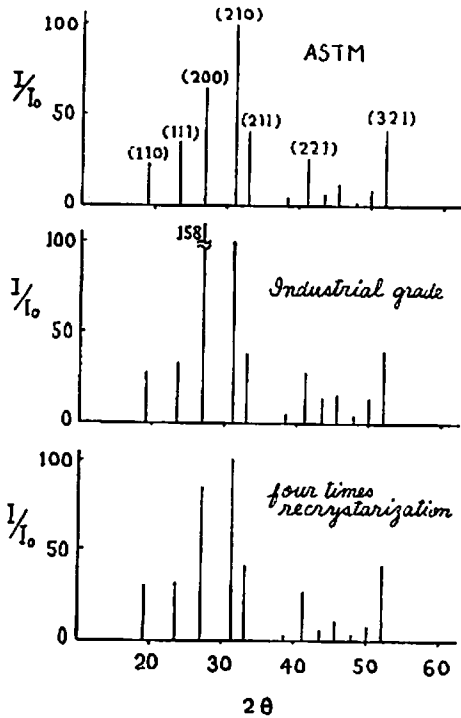
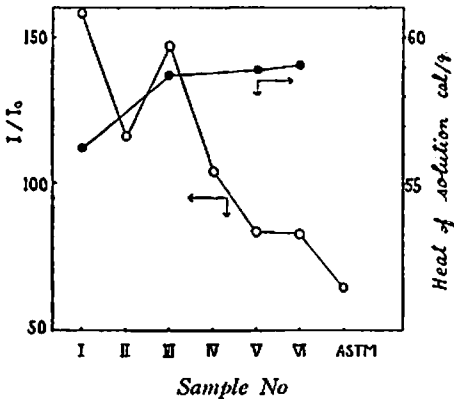


Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of NaClO<sub>3</sub>



#### Sample

- I. industrial grade
- II. heating of I
- III. recrystallization of I (twice)
- IV. heating of III
- V. recrystallization of I (four times)
- VI. heating of V

Fig. 3 Intensity change of (200) plane

するが、水で再結晶を繰返すことにより、次第に正規の結晶状態に近づく傾向が認められた。更にこの影響を確かめるため NaClO<sub>3</sub> を融点まで加熱後徐冷したものおよび水で再結晶を繰返したものについて、(210)面を基準とした時の(200)面の強度比を Fig. 3 に示す。工業用の NaClO<sub>3</sub> は(200)面の歪が大きいが、再結晶を繰返すことによつて正規構造に近づくことが明らかである。また I→II, III→IV などの比較から明らかなごとく、NaClO<sub>3</sub> の場合は結晶歪を除去するには水で再結晶するよりも、溶解後徐冷して折出させる方法が結晶を正規構造に近づける効果は大きいことが認められた。歪は結晶内に貯えられるので、不整構造の結晶はエネルギー含量が正規構造のものに比較して大きい<sup>4)</sup>。NaClO<sub>3</sub> が溶解する場合吸熱を示すので、構造の歪が大きくなればそれだけ溶解の際の歪エネルギー放出が加わるため溶解熱は減少する。この溶解熱を各試料について測定して図示すると (Fig. 3) X線回折図より得られた結果すなわち試料を加熱処理することや再結晶することによつて、試料の結晶構造は正規構造に近づくということが裏付けられた。

この結晶歪を有するユニットセルの構造を、回折角および結晶形から算出した。NaClO<sub>3</sub> は常温においては立方晶系に属するので、一辺の長さ  $a$  は  $\sin^2\theta / (h^2 + k^2 + l^2) = \lambda^2 / 4a^2$  より求められる<sup>5)</sup>。ここに  $h, k, l$  は面指数を、 $\theta$  は回折角、 $\lambda$  はX線の波長である。この結果を Table 2 に示す。表中の試料番号は Fig. 3 と同一のものを示す。

Table 2 Lattice constant of NaClO<sub>3</sub>

Sample	$a$ (Å)
ASTM	6.5756
I	6.5900
II	6.5856
VI	6.5730

この結果からは工業用 NaClO<sub>3</sub> は体積の大きなユニットセルであつて、NaClO<sub>3</sub> 分子の割り込みによる歪の生成が考えられる。これを加熱溶解後徐冷することによつて正規状態に近づくものと考えられる。

また、半値幅 ( $\beta_{1,2}$ ) より  $\beta_{1,2} \cos \theta = A/D + B \sin \theta$ <sup>6)</sup> を用いて、 $\beta_{1,2} \cos \theta$  と  $\sin \theta$  の関係を求めると Fig. 4 のようになり、この直線の傾きから VI には歪はなく、I には (111) 面や (210) 面に歪があるが、再結晶を繰返すと III, V となり、吸湿固化後の試料は歪が取れてくることから、固化の過程では吸湿溶解後折出する際に、正規構造に近い結晶構造を示し、それが粉体の固化の強度増加の原因になるものと

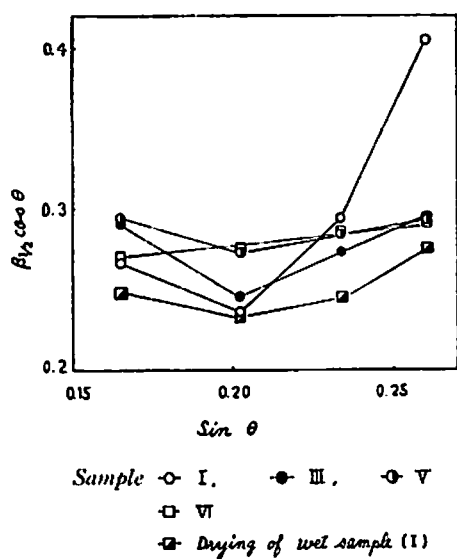


Fig. 4  $\beta_{112} \cos \theta \sim \sin \theta$

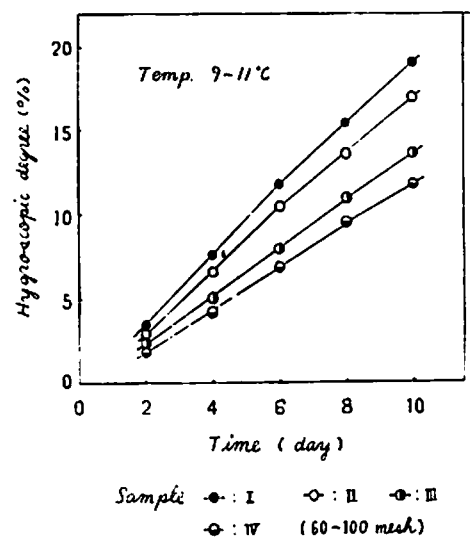


Fig. 5 Velocity of hygroscopicity (1)

考えられる。

3. 2 吸湿量測定

Fig. 1 の装置を用いて相対湿度 100% における吸湿量の経日変化を Fig. 5 に、また種々の温度における初

期吸湿量の時間変化を Fig. 6 に示した。

Fig. 5 において、吸湿量はほぼ直線的に増加した。I と II, III と IV を比較すると、試料を融解後徐冷折出させることによつて吸湿量は減少し、また各日致にお

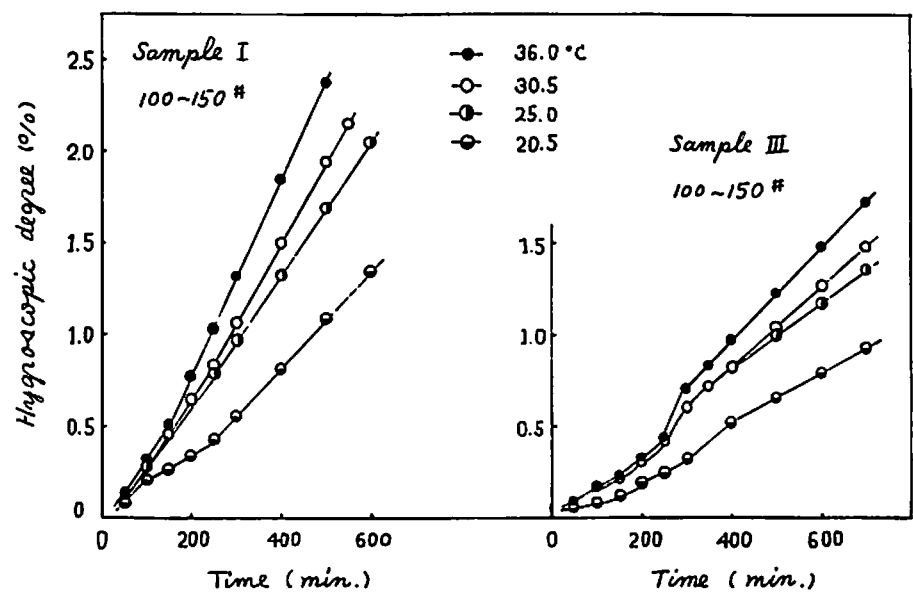


Fig. 6 Velocity of hygroscopicity (2) (Relative humidity 100%)

Table 3 Difference of Hygroscopic degree (%)

Difference	Day			
	4	6	8	10
I-III	2.6	3.7	4.4	5.4
II-IV	2.4	3.7	4.2	5.4

ける I と III および II と IV の吸湿量の差は Table 3 に示したごとくほぼ等しく、再結晶は I および II の吸湿に対して同程度の効果を示すようである。

I と II および III と IV は化学的組成が同一であるから、結晶構造の相異による差が認められたもので、正規構造に近いものほど吸湿量は少なく、また表 1 から

明らかなごとく I と III では不純物の含量特に NaCl の含量が大きく相異しているもので試料の吸湿速度（直線の傾斜）は、NaCl の含有量が大きく、また結晶歪のあるものほど大であると推察される。

Fig. 6 は初期吸湿を示すもので、両者を比較すると III の方が I に比較して、いずれの温度においても、吸湿量はすくなく Table 4 に示したごとく各温度における I と III の吸湿速度比は温度にかかわらず 2 に近く、不純で結晶欠陥のあるものは吸湿速度が大であるという前述の論述と一致した結果が得られた。

Table 4 Velocity of hygroscopicity (%/min.  $\times 10^2$ )

Temp. (°C)	I	III	I/III
20.5	0.268	0.138	1.91
25	0.363	0.175	2.07
30.5	0.425	0.225	1.89
36	0.535	0.25	2.14

また初期 0.25%~0.5% 増量付近に変曲点が認められ、この点付近より吸湿機構の変化が推論される。すなわち初期においては固相と水蒸気との吸着であるが、時間経過とともに吸着水による NaClO<sub>3</sub> の溶解が生じ、固相上に生じた少量の NaClO<sub>3</sub> 飽和溶液と水蒸気との吸着が行なわれるものであつて吸着律速段階が相異なるものと考えられる。

次に温度を一定にして Fig. 1 の恒温槽内の平衡溶液を所定の水蒸気圧を示す NaOH 溶液を使用して恒温

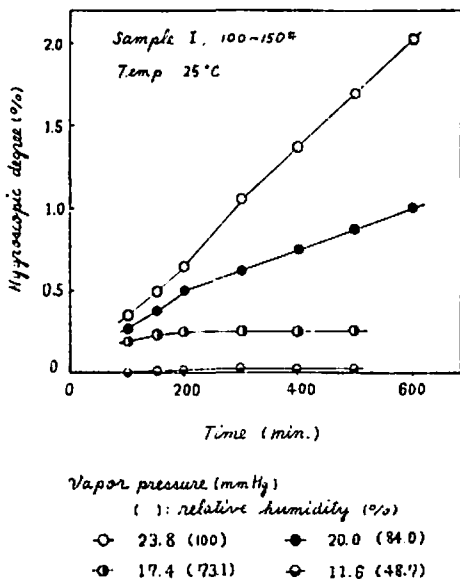


Fig. 7 Effect of vapor pressure

槽内の水蒸気圧を変化させ、その際の吸着量の変化を Fig. 7 に示す。水蒸気圧が 17.4 mmHg を越えている状態では吸湿量はほぼ直線的に増加するが、蒸気圧を低くするとこの直線の傾斜は次第に小さくなり、17.4 mmHg (相対湿度 73.5%) では 0.25% 付近までの吸着は行なわれても、その後の吸着は行なわれない、いわゆる吸着平衡が成立し、また 11mmHg (相対湿度 48.7%) 程度では吸着量は 0 に近い。この 0.25% 付近の吸着は Fig. 6 中の試料 I の変曲点とほぼ一致し、試料が吸湿する過程で表面に吸湿された水分が固体 NaClO<sub>3</sub> に対して溶解作用を行ない、NaClO<sub>3</sub> 飽和溶液がこの固体 NaClO<sub>3</sub> の表面を覆った状態を生じ、この飽和溶液の水蒸気圧と外気の水蒸気圧との間に平衡が保たれているために生ずる現象と考えられる。25°C における NaClO<sub>3</sub> の溶解度は 51.4g<sup>7)</sup> であつて、この温度における NaClO<sub>3</sub> 飽和水溶液の平衡水蒸気圧を Raoult の法則に従うものとして算出すると 20.2 mmHg となるが、この場合濃度の高い溶液であるから平衡蒸気圧は実際にはこの値より低いものであろう。水島氏ら<sup>3)</sup> によると、外気の水蒸気圧がこの飽和水溶液の蒸気圧より高い場合には吸湿が進行し、溶液の蒸気圧が外気の蒸気圧に等しくなるような方向に進行するが、外気の水蒸気圧がその溶液の水蒸気圧より低ければ吸着は生ぜず逆に脱着の方向に進行し固体の析出が生ずる。このような限界の蒸気圧が 18mmHg 付近にあるのではないかと考えられる。またこの析出の際の再結晶により固化が生ずることになり、その強度は完全結晶を示す際の強度の方向に向かつて強くなるものと考えられる。

次に恒温槽内の NaOH 溶液の代わりに粒状 NaOH を用いて Fig. 1 の装置を乾燥室とし、この中に吸湿量

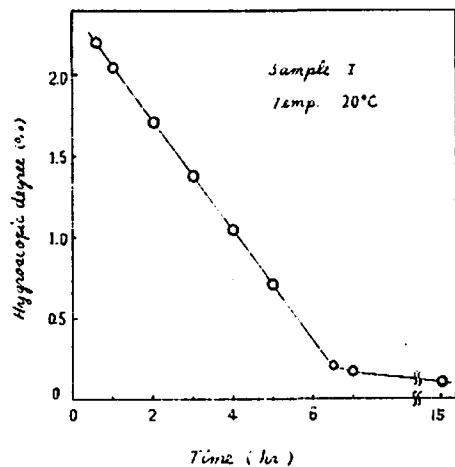


Fig. 8 Drying of wet sample

2.5%の試料を置き、その重量減少から脱水量を測定し Fig. 8 に示した。吸着量が 0.25% 付近まではほぼ直線的に 6 時間程度で減少するが、0.28~0.25% 付近に折点が認められ、これより以下の脱水速度は極めて遅く、0.1% まで脱水するのに約 10 時間を要した。これは Fig. 6 における吸着変曲点に一致した点が現われることであつて、この点を境界にして吸着機構が変わる

ことは前述した。0.2% 付近よりの微量の吸着水は強い力で吸着されているものと考えられる。

### 3.3 溶解熱および湿潤熱

溶解熱および湿潤熱を測定することによつて固体のエネルギー状態を観測することができるので、種々の試料の溶解熱および湿潤熱を測定しこれを Table 5 に示した。

Table 5 Heat of solution and heat of wetting (cal./g)

Sample	I	II	III	IV	V	VI	NaCl
Heat of Solution	56.2	—	58.8	—	58.9	59.1	22.4
Heat of A	4.17	1.82	0.10	0.032	—	—	—
Wetting B	2.56	1.40	0.036	0.007	—	—	—

A: 100~150 $\mu$  B: 60~100 $\mu$

$\text{NaClO}_3$  の溶解は吸熱であつて、X 線的に結晶の歪の大きなものはその値が小さい傾向を示す。ただし I は Table 1 に示すごとく  $\text{NaCl}$  を 4.5% 近く含有するので、95.5% を  $\text{NaClO}_3$  として  $\text{NaCl}$  とをあわせて溶解熱を求めると 57.4 cal/g となる。結晶が歪を有すると溶解の際その歪のエネルギーを放出するので、吸熱量は減少する。すなわち正規構造に近いものは含有歪エネルギーが小さいから吸熱量は大きくなる。

湿潤熱は発熱で歪の大きな結晶ほどその発熱量は大きい。これは結晶の表面エネルギーが大きいことを示すもので、歪の大きな内部構造の影響が表面状態に現われたものと考えられる。X 線、溶解熱、湿潤熱から歪の状態を観察し、それと吸湿量および吸湿速度を比較すると、吸湿は歪のある表面構造をもつ  $\text{NaClO}_3$  ほど大きくなるのが認められ、吸湿の原因として外部蒸気圧とそれと共存する溶液の蒸気圧を用いて平衡論的な溶解平衡を考えることは勿論であるが、更に結晶の表面構造を考慮に入れて吸湿機構を検討する必要がある。

### 3.4 $\text{NaClO}_3$ の固化

工業用  $\text{NaClO}_3$  の固化したものは純  $\text{NaClO}_3$  の固化物に比較すると、その強度は極めて強く、容易にこれを粉砕することもできない状態となる。この強度を定量的に規すことは困難であるが、工業用  $\text{NaClO}_3$  には  $\text{NaCl}$  が 4.5% ほど含有されているので  $\text{NaClO}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$  3 成分系の状態図を作製し、水分移行による組成の変化を考察する状態図を Fig. 9 に示す。Fig. 9-(a) に 20°C および 30°C の状態図を示した。点 A および A' はそれぞれの温度における溶液組成の不変点である。Fig. 9-(b) は a 図の  $\text{NaClO}_3$  の多い組成領域を拡大したものである。製造直後の 3 成分の組成を B 点とすると、B では  $\text{NaClO}_3$  と  $\text{NaCl}$  (割合 DB') のそれぞれ

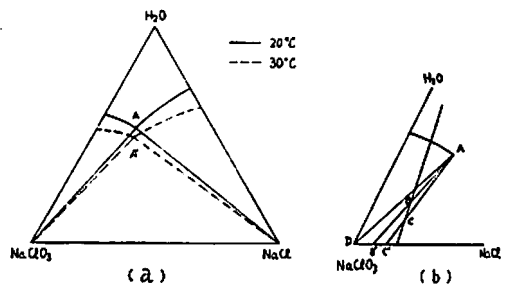


Fig. 9 Phase diagram

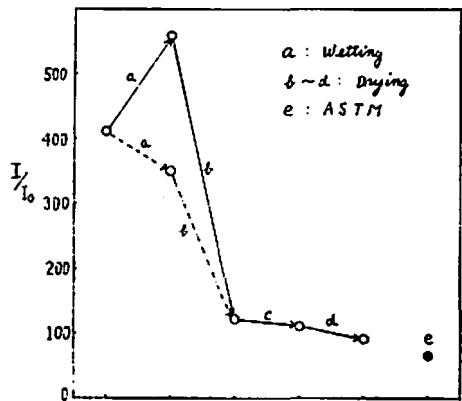


Fig. 10 Intensity change of (200) plane with moisture absorption or drying

固体と A の組成の溶液が共存する。水分が蒸発し 3 成分の組成が C 点に移ると析出固体中の  $\text{NaCl}$  量は DC' で示され、水分が蒸発するに従い  $\text{NaCl}$  の割合が増加する方向で固体の析出が行なわれ、この際強い固化が生ずるものと考えられる。すなわち水分の蒸発と共に  $\text{NaCl}$  含有量が大きくなり、それにつれて固化が生じてくることから、工業用  $\text{NaClO}_3$  の固化には  $\text{NaCl}$  が結合剂的な役割をするのではないかと考えられるが、

これについては更に検討を加える必要がある。

NaClO<sub>3</sub> 自体の変化を見るため吸湿—脱水再折出の過程を X線分析によりその構造変化を検討し Fig. 10 に示した。(210)面を基準強度 100 とし(200)面の強度変化を求めたものである。吸湿を行なう過程では(200)面の強度は増加したり減少したりして一定の傾向は得られなかつた。すなわち表面の濡れによる結晶面の乱れた動きが認められる。この吸湿試料をデシケーター中に入れ、徐々に脱水しつつ30分毎に取り出してその構造を調べると(200)面の強度は次第に ASTM の強度に近づく傾向がいずれの場合にも得られた。このように試料は吸湿して表面に NaClO<sub>3</sub> 飽和溶液を生成する過程では結晶面が乱れるが、脱水される過程では次第に構造は正規の配列を取る傾向を示し、粒子相互の結びつきから大きくなり、しかも完全結晶に近いもので結ばれるため強度が強くなり、いわゆる固化強度が得られるものと考えられる。

#### 4. 結 論

以上の実験結果から次の結論が得られる。

(1) NaClO<sub>3</sub> の結晶の歪は、X線回折より求めた傾向と、溶解熱および湿潤熱より求めた傾向は良く一致し、歪の大きな結晶ほど溶解熱は吸熱で小さく、湿潤熱は発熱で大きな値を示した。

(2) NaClO<sub>3</sub> の吸湿は結晶表面のエネルギー状態によつて決まり、歪の大きなものほどその吸湿性は大きい。

(3) NaClO<sub>3</sub> の吸湿は NaClO<sub>3</sub> に対して 0.25% 付近までの吸湿と、それ以後の吸湿は相違し、0.25% 以後では固相—気相の吸着が主体であつて、0.25% 以後では NaClO<sub>3</sub> の固相、NaClO<sub>3</sub> の飽和溶液および水蒸気の 3 相状態における吸湿を示す機構となる。

(4) NaClO<sub>3</sub> の吸湿は結晶面がくずれる方向で行なわれ、その時の条件で吸湿後生成される NaClO<sub>3</sub> 飽和溶液の蒸気圧が平衡外部蒸気圧に比較して小さな時吸湿が進行してついには溶液となり、逆に外部蒸気圧が低くなれば脱水が行なわれ、その際固化が生ずる。

(5) 工業用 NaClO<sub>3</sub> は製造時の条件によつて格子不整を有する状態および NaCl の含有量の大きい状態で生産され、その吸湿性は不整の大なるものほど大きく、吸湿によつて生成される飽和溶液から脱水により再び NaClO<sub>3</sub> が折出し始めると、折出物は NaCl が富む方向で、また折出 NaClO<sub>3</sub> の結晶は正規構造に近づく完全結晶化の方向へ行なわれ、再折出結晶は強度を増し、また NaCl もその強度に対する影響を示し、固化が生ずるものと考えられる。

(6) NaClO<sub>3</sub> の防湿には NaClO<sub>3</sub> 製造時における歪の少ない結晶折出が必要であつて、折出速度、溶液の PH、不純物の影響などを考慮に入れて製造を行なうべきである。試料および有益なる御教示を賜つた保土谷化学工業株式会社 村上部長、野村次長、増山課長諸氏に深謝します。

#### 文 献

- 1) 長田英世, 楠元和博, 向井潔久, 工火協 27, 91 (1966)
- 2) 化学便覧 II, p. 604, 丸善 (1966)
- 3) ASTM 5-0610
- 4) 久保輝一郎, 工業技術連合講座, p. 2~18 (1968)
- 5) 例えば B. D. Cullity, Element of X-Ray Diffraction (松村源太郎訳) p. 465, アグネ社 (1965)
- 6) 長田英世, 工火協 25, 362 (1964)
- 7) 化学便覧 II, p. 639, 丸善 (1966)
- 8) 水島容二郎, 長山征悦, 工火協 18, 244 (1957)

## Moisture Absorption of Sodium Chlorate

by Y. Hara, S. Okimoto and H. Osada

The mechanism of moisture absorption of sodium chlorate was discussed. Effects of the crystal structure and surface energy on the hygroscopicity of sodium chlorate were studied by means of X-ray analysis and measurement of heat of solution and heat of wetting, and several conclusion were obtained as follows.

(1) The sodium chlorate had large strain of crystal structure measured by X-ray analysis, had smaller endothermal heat of solution and larger exothermal heat of wetting by the thermal analysis.

(2) Hygroscopicity of sodium chlorate was depended on the energy of crystal surface, and the larger strain the crystal had, the larger hygroscopicity it had.

(3) Two types of mechanism were considered, that is, one was observed when hygroscopic degree of sample was less than 0.25% (weight per weight) and it was the interaction of the vapor and the solid of sodium chlorate, the other was the interaction of the vapor and the saturated solution of sodium chlorate on the crystal surface (more than 0.25%).

(4) Moisture absorption of sodium chlorate was proceeded when the vapor pressure of the saturated solution made by the resolution of sodium chlorate with the absorbed water on the crystal surface, was lower than that of surroundings.

(5) Industrial grade of sodium chlorate contained sodium chloride as impurity and had larger strain of crystal, so it had large hygroscopicity and hard solidify was given by drying the wet sample.

(Kyūshū Institute of Technology. Tobata, Kitakyushu, Japan)

## ニュース

### シソーラス (情報検索用語関連辞書) を 3年計画で科学技術庁で編集

研究者や技術者が研究開発を行なおうとする時、必ず、文献等情報を調査する。しかし科学技術の急激な進歩で科学技術情報はふえる一方。典型的な情報源である文献のみならず現在世界中の科学雑誌、技術雑誌など定期的に刊行されているものは約5万種、特許70万件、学位論文、レポート、学会発表資料等を加えると論文の数は年間300万件に達する。

この洪水ともいえる多量の情報の中から必要なものを早く入手出来る様に、科学技術のあらゆる文献を収集し、抄録索引などを作成して研究者に提供する情報サービス機関が必要になってくる。

わが国では日本科学情報センターが中心になって、情報提供を行なっているが、約10年間で倍増するといわれる膨大な情報をさばくためには、情報処理のスピードアップつまり電算機による抄録の編集、検索や文献のマイクロフィルム化などの機械化を早急に進めなければならない。

論文の形で表わされる情報は一般に抄録の形で要約されるが、もつと簡潔に表わして、それを手がかりに必要な文献をさがせないだろうか。そこで考えられたのが標題の利用、しかしこの標題は必ずしも内容を正確に表わしていない。内容を端的に表わすことば「見出し語」(キーワード)が必要になる。情報検索を効率よく行なうために電算機の利用が考えられるが、この場合、見出し語は必ずしも1つとは限らない。数箇あるいは10個程度用いて内容の完全を期す。

たとえば「アメリカの海洋開発と…」についての文献はあらかじめ「アメリカ」「海洋開発」といった見出し語によって電子計算機のファイルに登録しておく。こうして電算機には多数の文献を見出し語の形でファイルしておく。われわれが「アメリカの海洋開発と…」の事についての文献を探したい場合には「アメリカ」「海洋開発」…といった見出し語を計算機に伝えればファイルの多数の文献の中から見出し語の一致したものをみつけ出し、標題あるいは整理番号の形で教えてくれるというわけである。しかし、この見出し語はアメリカ合衆国の事が「アメリカ」「米国」「USA」という様にさまざまな使われ方をするので、これらが同じ事を意味すると極めてシステムチェックに整理しておかなければならない。

そのため類語辞典ともいえるものを作っておく必要がある。このため科学技術庁では諸外国で試みられている専門シソーラスを参考に編集委員会を設けて作業をすすめる事にしている。

(日刊工業 44.1.22)

(伊藤)

### 西独の Ammonit W4

経済省では鉱業用火薬類リストに二つの新しい製品を加えた。第一は Ammonit/W4 でこれはニトログリセリンとニトログリコールを含まない硝安爆薬に属するもので Dynamit Nobel Saarwellingener GmbH で作る。第二は Wasag-Chemie AG の Nitropenta-Sprengschnur Wasacord S である。

Europa Chemie 10-68 p.10

(木村 真)