

無水亜塩素酸ナトリウムの調製とその熱分解反応

中村英嗣, 中森一誠

亜塩素酸ナトリウムの無水塩を種々の方法で調製し、熱的性質に及ぼす因子を検討し、さらに調製した無水塩の等温熱分解反応を行った。亜塩素酸ナトリウム無水塩は昇温時には160℃～の低温部および205℃～の高温部で同一の反応が2段に別れて起るが、この反応の起る割合は無水塩調製時の溶媒および水溶液からの調製の場合には結晶析出速度や乾燥などによって変る。等温熱分解反応から低温部の分解も高温部の分解もいずれも収縮球モデルを適用した速度式に従って進行し、活性化エネルギーは約30 kcal/molで、いずれの試料の低温分解も高温分解もほぼ等しい値を示した。

1. 緒言

亜塩素酸ナトリウムは加熱時には160～180℃附近の低温部および203～210℃附近の高温部で、(1)式の不均



化分解反応を二段にわかれて行い、熱安定性の目安となる低温部の分解の全体の分解に対する割合(低温分解率)は試料調製法によって異なることを先に見出した¹⁾。本研究ではこの特異な熱分解特性の原因を明らかにするために、試料調製時の溶媒、結晶析出速度、温度、乾燥などの影響を検討し、さらに熱分析、X線回折、等温熱分解反応などから低温反応と高温反応に若干の検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 無水塩の調製条件の熱的性質に及ぼす影響

純度99.5%以上の亜塩素酸ナトリウム三水塩から、次のA～Dの方法で無水塩を調製し、それぞれの場合に熱的性質に影響を及ぼす因子を検討した。

A方法では三水塩を溶解して、再び水溶液から三水塩として析出させ、濾過し、結晶水以外の付着水として種々の割合の水分を含む試料を3 mmHg 真空下、室温で排気脱水して付着水の影響を検討した。

B方法では三水塩より作った、転移温度(37.4℃)以上の飽和溶液を、温度40～65℃、圧力40～300 mmHgの範囲の任意の一定温度および圧力で排気脱水して、若干の水分(5～10 wt%)を含む無水塩結晶を作り、これをつづけて排気脱水して完全に無水塩にする時の結晶析出速度と温度の影響を調べた。また前述の

5～10 wt%の含水試料、約3gを硬質ガラス製U字管に充填し、下方から一定流速(20 ml/min)で乾燥窒素ガスを送って40および80℃で乾燥させた。乾燥途中で一定時間毎に試料を採取し、乾燥の目安となる含水率(試料中の水分の重量百分率)を決定したのち、室温で真空排気脱水して乾燥させて低温分解率を決定した。

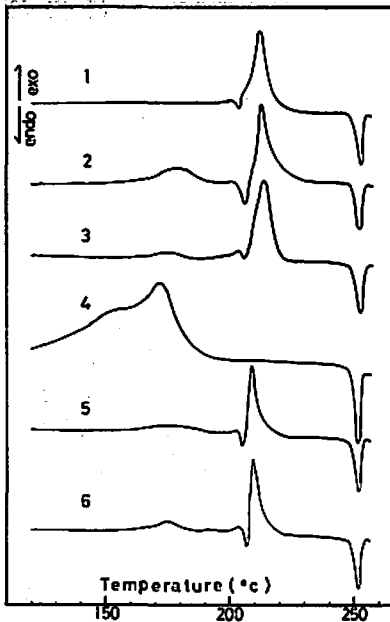
C方法では三水塩を65℃に加温し、純水を加えて飽和溶液を作り、これを室温までゆっくり冷却して単結晶を調製した。

D方法ではA方法で得られた無水塩を精製したメタノールに水浴上で加温溶解して、40℃、アスピレータで減圧脱メタノールしたのち、3 mmHg 真空下で48時間、さらに脱メタノールした。

2.2 低温分解率(α_1)の決定

図1に調製した試料のDSCにより熱分析の結果の一例を示す。いずれの試料も160～190℃の低温部および205～210℃附近の高温部で二段の発熱分解反応を起こす。全体の分解率を1とした時の低温部の分解の割合を低温分解率と呼び α_1 で示すと、 α_1 は各試料により異なる。未粉砕試料の場合には低温分解の温度範囲は広く、終了温度の確認は困難であるが、粉砕した場合には160～190℃で低温分解は終了し、DSC曲線のピークは鋭くなる。また α_1 はいずれの試料でも粉砕により若干(2～5%)大きくなるが、その再現性は良くなる。したがって調製した無水塩を粉砕し、115～150メッシュとして、これを一定昇温速度で電気炉中で加熱して、低温分解終了後(195℃)に取出し、試料中の亜塩素酸ナトリウムの含有量を化学分析により求めて α_1 を決定した。

昭和50年9月1日受理
九州大学工学部化学機械工学科
〒812 福岡市東区箱崎6丁目10番1号



1; Sample A 5; Sample B without
2; B crashing
3; C 6; Sample B after
4; D crashing (115~
150 mesh)

Fig. 1 DSC curves of NaClO_2

2.3 分析

亜塩素酸ナトリウムの分析は酢酸酸性下の沃素滴定法により求めた²⁾。熱分析には島津マイクロ熱分析装置 TG-20, DTA-20, DSC-20 を、X線回折には日本電子製X線回折装置 JDX-5A 型を用いた。赤外吸収スペクトルは日本分光 KK 製赤外分光光度計 A-60 型を用い、KBr 錠剤法によった。

2.4 等温熱分解反応

試料約 2 g を内径 10 mm の硬質ガラス製反応管に充填し、熱媒として油浴を用いて反応温度を調節し、反応管内部の温度分布を均一にするために反応管下部から乾燥窒素ガスを一定流速で送った。反応温度は試料 A で 150~190°C, 試料 B で 150~170°C, 試料 D で 110~125°C で、反応管を反応浴に没して一定時間経過後に取出し、試料中の亜塩素酸ナトリウム含有量を化学分析により定量した。用いた試料の純度は試料 A で 96.5% ($\alpha_1=0.25$), 試料 B で 95.5% ($\alpha_1=0.57$), 試料 D で 96.7% ($\alpha_1=1.00$) であった。

3. 結果

3.1 三水塩の脱水による無水塩の調製

図 1 より試料 A は 160~190°C で若干の、203°C で融

Table 1 Relation between water content (except hydrated H_2O) and α_1 ^{*)} of sample A

Sample No.	Purity (wt%)	Water content (wt%)	α_1 ^{*)}
A ₁	98.9	1.59	0.028
A ₂	97.0	3.24	0.038
A ₃	97.6	7.75	0.066
A ₄	99.9	6.02	0.110
A ₅	98.1	10.30	0.229
A ₆	96.5	10.50	0.250

*) α_1 is the ratio of decomposition at the lower temperature to that at the higher temperature for the thermal decomposition of sodium chlorite

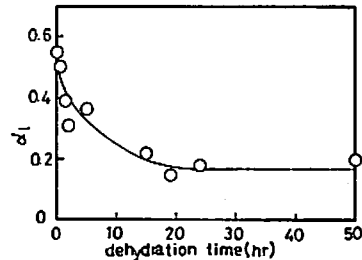


Fig. 2 Relation between α_1 and dehydration time

解後に大きい発熱分解を起こすが、この両発熱ピークの面積は脱水前の三水塩中の結晶水以外の付着水量によって変化する。表 1 には試料 A の低温分解率 (α_1) と脱水時の付着水量との関係を示す。ここで付着水量は試料中の全水分量から、亜塩素酸ナトリウム含量より求めた結晶水量を差引くことにより求めた。付着水を含め完全な三水塩を減圧脱水すると、 α_1 がほとんど零の非常に安定な結晶が得られ、付着水量が増加するにつれて α_1 も大きくなるが、0.25 程度以上には大きくはならない。また転移温度以下の三水塩の脱水では脱水温度および圧力の α_1 に対する影響は小さい。

3.2 水溶液からの無水塩の調製

亜塩素酸ナトリウムの水に対する溶解度は大きく、溶解度の温度変化は小さい。また飽和溶液を脱水すると過飽和溶液となり、この過飽和溶液から急激に多数個の無水塩結晶の析出が起こり、析出した粒子の生長は速いが、1 mm 弱程度の大きさになったあとはほとんど生長せず液底に沈澱するとともに、溶液中には次々に新粒子が析出する。図 2 には飽和水溶液 150 ml

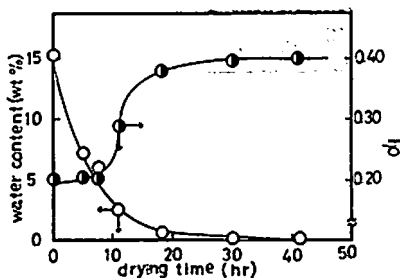


Fig. 3 Effect of drying time on water content and α_1 in drying at 80°C

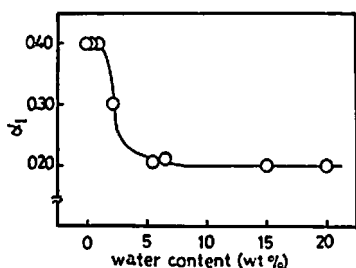


Fig. 4 Relation between α_1 and water content in drying at 80°C

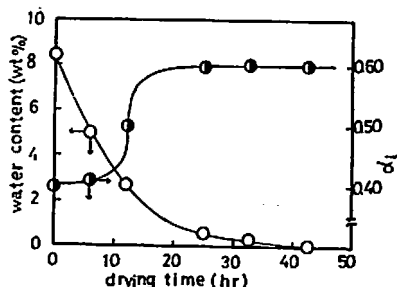


Fig. 5 Effect of drying time on water content and α_1 in drying at 40°C

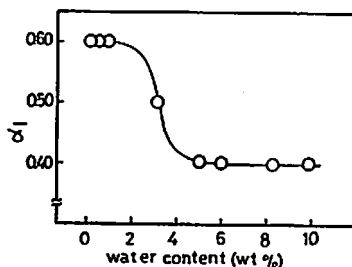


Fig. 6 Relation between α_1 and water content in drying at 40°C

を完全に脱水して無水塩を調製した場合の脱水時間と α_1 との関係を示す。脱水時間が短い場合、すなわち結晶析出速度が大きいと α_1 も大きくなり、 α_1 の最大値は0.57、最小値は0.16であった。これらの結晶の顕微鏡観察では、0.5~1 mm 程度の粒子が凝集固着しているが、この凝集固着は結晶析出過程では認められず、脱水終了時の若干の水分が除去される時に起こると考えられ、このために結晶析出速度が変わっても析出する結晶の粒径は外見的にはほとんど変わらなかった。また α_1 と析出温度との間には一義的な関係は見出せなかった。

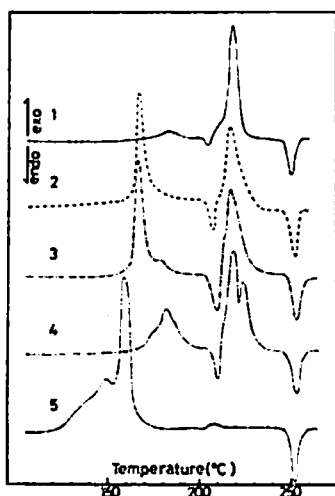
図3に含水した試料Bを80°Cで乾燥した時の含水率と α_1 の乾燥時間による変化を、図4にこれから求めた含水率と α_1 との関係を示す。80°Cでの乾燥の場合には15%程度の含水試料は約40時間で完全に乾燥して無水塩となるが、 α_1 は含水率が約5%程度になるまで変化せず、最後の5%程度の水分が蒸発する時に約0.20増加して0.40となる。また含水試料を粉碎して乾燥させた場合には、 α_1 は乾燥の全過程で約0.10程度増加する。図5、図6は40°Cにおける結果で、乾燥時間は80°Cにおける乾燥よりも長いが、乾燥曲線は類似している。Scharkobaらは50°C以上の高温乾燥では低温乾燥に比較して不安定な結晶が得られるとしているが³⁾、本実験の窒素気流中の乾燥では乾燥温度に関係なく、乾燥時には α_1 は増大して、試料は不安定

になるという結果が得られた。

C方法による単結晶試料の場合には飽和溶液を室温附近(約25°C)まで徐冷し、さらにその温度で長時間放置すると⁴⁾、最初は長さ10~20 mmの薄片状の結晶が生成したのちに厚みを帯びた結晶になり、最終的には長さ10~20 mm、幅および厚みが約1~2 mm程度の透明な針状結晶が得られる⁵⁾。この単結晶試料の純度は99.8%以上で、 α_1 は0.01~0.04程度の非常に安定な結晶であった。

3.3 メタノール溶液からの無水塩の調製

メタノール溶液から脱メタノールして得られた試料Dは長さ0.3~1 mm程度の透明な単結晶状の針状結晶で、 α_1 は0.97~1.00の低温部でほとんど完全に分解する不安定な結晶であった。純度は95.7~97.1%程度で、赤外吸収スペクトルではメタノールに起因する吸収は認められないが、不純物と考えられる塩素酸イオンによる吸収が認められる⁶⁾。図7は熱安定性に及ぼすメタノールの影響を検討するために α_1 の小さい試料Aを、(1)そのまま、(2)30°Cで約24時間メタノール蒸気に接触させたのち、真空脱メタノールして、(3)メタノール蒸気に接触させたのちメタノールを吸着した状態で、(4)メタノールを1滴落して、(5)メタノール溶液から析出させて(試料D)、DTAにより熱分析した結果である。(4)では低温分解開始温度は変化しな



1) Sample A only, 2) Sample A was contacted with CH_3OH vapour and then kept in vacuum, 3) Sample A was contacted with CH_3OH vapour, 4) A drop of CH_3OH was added to sample A, 5) A sample crystallized from CH_3OH using sample A (sample D)

Fig. 7 DTA thermograms for the decomposition of NaClO_3

いが、 α_1 は大きくなり、(2)と(3)では α_1 が增大するとともに、低温分解開始温度も低下する。試料Dの場合は約 120°C 附近より分解を開始して低温部での固体状態の発熱分解のみを示す。TG から分解時の重量減少は約 2% で、化学分析の結果と考え併せると、この低温分解の主反応は(1)式の不均化分解反応である。また亜塩素酸ナトリウムを溶解しないアセトン、エタノール、エーテルなどの有機溶媒にはこのメタノールのような効果は認められなかった。

3.4 調製した試料の粉末 X 線回折

図 8 に A~D 法で調製した試料の粉末 X 線回折の結果の一例を示す。三水塩を脱水した試料 A は回折強度は弱い、単結晶 B と類似の相対強度を持つ。これに対しメタノールや水溶液から急激に成長させた試料 B や試料 D は $2\theta=27.8^\circ$ の回折線が特に強く、相対強度は試料 A や試料 C とは異なる。これは無水塩析出時に急激な結晶粒の発生、成長が起こり、粉末 X 線回折の場合に粉末試料中の結晶粒の配向の分布が完全にランダムでないことにより生ずるものと考えられるが、この相対強度の差異と α_1 との間には一義的な関係はなく、また α_1 の異なる試料間で回折線の半値幅の相違や位置のシフトは認められなかった。

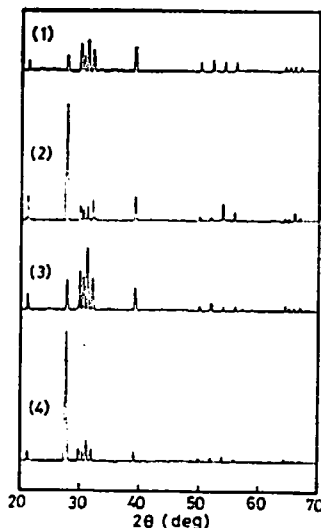


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of (1) sample A, (2) B, (3) C and (4) D

3.5 等温熱分解反応

図 9~11 に試料 A、試料 B および試料 D の等温熱分解反応の際の分解率 (α) と時間 (t) との関係の一例を示す。試料 A の場合には 150~160°C では分解反応はほぼ直線的に進行しているが、170°C 以上では $\alpha-t$ 曲線は変曲点を有して、反応は 2 段階で進行し、この変曲点における α は α_1 と一致している。試料 B は試料 A に比して分解速度は大きい、試料 A の場合と同様に分解率が $\alpha_1 (=0.57)$ と一致する所で $\alpha-t$ 曲線の変曲が認められる。試料 D は試料 B に比較して分解速度はさらに大きく、時間とともに減少している。また反応過程での $\alpha-t$ 曲線の変曲は認められなかった。

4. 考察および結論

4.1 低温分解率 (α_1) と試料調製条件との関係

水溶液やメタノールから蒸発法によって亜塩素酸ナトリウムの結晶を析出させる場合にはかなりの過飽和度にならないと結晶は析出せず⁷⁾、こうして析出した結晶は針状結晶であった。乾燥、粉碎したのちの X 線回折図形では $2\theta=27.8^\circ$ の回折線の強度は著しく強く、三水塩の真空脱水や水溶液からゆっくり成長させた単結晶とは相対強度は著しく異なるが、このことと α_1 との関係はなかった。三水塩の脱水による場合(試料 A) には三水塩中の付着水量が、水溶液の蒸発による場合(試料 B) には結晶析出速度と乾燥が α_1 に影響を及ぼす。また粉碎して乾燥させた場合には α_1 が増大し、結晶粒子の大きい単結晶の場合には α_1 が非常に小さいことも分った。含水した亜塩素酸ナトリウ

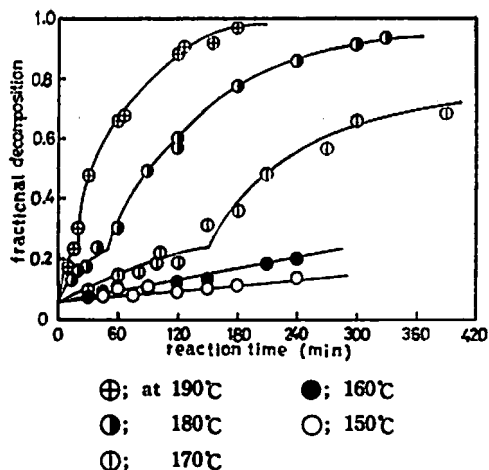


Fig. 9 Plots of fractional decomposition vs. time for the thermal decomposition of NaClO_2 (sample A)

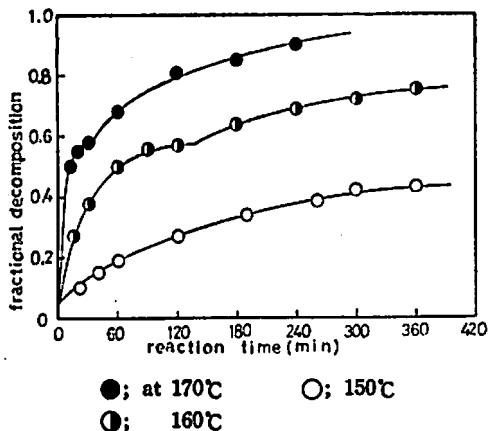


Fig. 10 Plots of fractional decomposition vs. time for the thermal decomposition of NaClO_2 (sample B)

μ粒子の表面にはほぼ均一に飽和溶液が付着していると考えられ、この飽和溶液から最終的に水分が除去される時に、三水塩や単結晶型とは異なった熱的に不安定な無水塩が粒子表面に殻状に形成されるものと考えられる。単結晶や三水塩の脱水により得られる安定な無水塩とメタノールや水溶液から蒸発法によって得られる不安定な無水塩の粉末X線回折図形では回折線の半値幅の相違や位置のシフトは認められず、したがって低温分解を生ずる不安定性の原因は結晶歪や欠陥ではないと推定される。安定な無水塩と不安定な無水塩との結晶型の差異は本実験では分らないが、非水溶液(メタノール)や最終乾燥時の水分の少ない状態で折出する無水塩が熱的に不安定なことから、結晶析出時

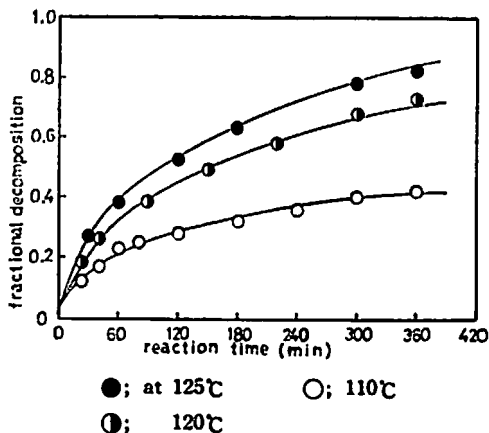


Fig. 11 Plots of fractional decomposition vs. time for the thermal decomposition of NaClO_2 (sample D)

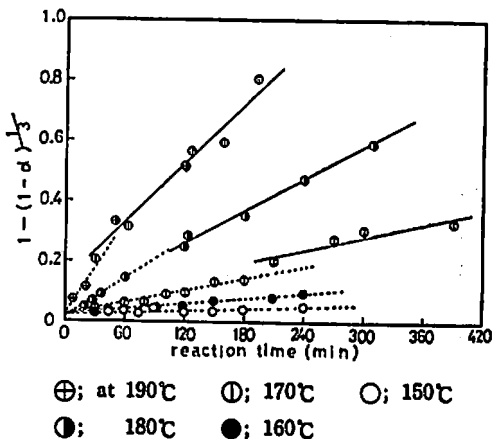


Fig. 12 Plots of $1-(1-d)^{1/3}$ vs. time for the thermal decomposition of NaClO_2 (sample A)

に水分子が亜塩素酸ナトリウム無水塩の熱安定性に重要な役割を果たしていると考えられる。

4.2 熱分解反応速度式

無水塩試料を粉碎すると分解速度が大きくなり、熱的性質は均質化することを述べたが、これは粉碎によって粒子表面に分解核が均一分散されることによると考えられる。また $\alpha-t$ 曲線からは反応は減速的に進行していることが分る。したがって分解核は粒子表面に均一分散しており、粒子は近似的に球状として反応は表面より球殻状に進行すると考えれば、反応速度は界面積に比例し、(2)式が成立する。

$$-dW/dt = kS \quad (2)$$

ここで全表面積 S および全重量 W は、(3)、(4)式で表わされる。

Table 2 Activation energy for thermal decomposition of sodium chlorite

Sample	α	Ea (kcal/mol)
A	$0 < \alpha < 0.25$	30
	$0.25 < \alpha < 1.00$	31
B	$0 < \alpha < 0.57$	31
	$0.57 < \alpha < 1.00$	31
C	$0 < \alpha < 1.00$	32

$$S = 4\pi(r_0 - \delta)^2 n \quad (3)$$

$$W = \frac{4}{3}\pi(r_0 - \delta)^3 dn \quad (4)$$

(3), (4)式を(2)式に代入し、初期条件として、 $(W = W')_{t=0}$ を与えて積分すると、(5)式が得られる。

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 1 - (1 - \alpha_0)^{1/3} + k't \quad (5)$$

ただし $\alpha = (W_0 - W)/W_0$,

$$\alpha_0 = (W_0 - W')/W_0, \quad k' = k/r_0 d \quad (6)$$

ここで

W ; NaClO_2 の未反応量 (g)

W_0 ; 試料の充填量 (g)

W' ; NaClO_2 の初期量 (g)

δ ; 分解層の厚さ (cm)

r_0 ; 粒子径 (cm)

d ; 粒子の密度 (g/cm^3)

n ; 粒子数

t ; 時間 (sec)

k ; 速度定数 ($\text{g}/\text{sec} \cdot \text{cm}^2$)

α ; 分解率

α_0 ; 初期分解率

図12は試料Aの場合に(5)式中の $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ を時間 t に対してプロットした結果で、 $\alpha - t$ 曲線に対応して2つの傾きを持つ直線群が得られ、この直線群は $\alpha > \alpha_1 (=0.25)$ では低温分解に対応し、 $\alpha > \alpha_1$ では

高温分解に対応する。試料Bや低温分解のみを示す試料Dも $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ vs. t プロットは良い直線性を示し、(5)式に良く適合することが分った。また分解率 α として $(W_0 - W)/W_0$ の代わりに $(W' - W)/W'$ をとった場合には、 $\alpha - t$ 曲線は原点を通るが、(5)式への適合性はおとる。 $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ vs. t プロットの直線の傾きから速度定数を求めて Arrhenius プロットから活性化エネルギー (Ea) を求めた結果を表2に示す。Ea はいずれの試料の低温分解も高温分解もほぼ 30 kcal/mol 程度では同様の値を示す。低温分解も高温分解も同一の分解速度式に従い、その分解反応の活性化エネルギーはいずれも等しいことから、両反応の律速過程の類似が推定できる。

文 献

- 1) 中森一誠, 鹿川修一, 浜野有弘, 中村英嗣, 工業化学雑誌, 73 (No. 8), 1975 (1968)
- 2) John C. Bailar, "Inorganic Synthesis IV", McGraw-Hill, New York (1953), p. 156~157.
- 3) E. φ. Scharfko, I. G. Korzhenyk and I. V. Ivanova, Clem. Abstr., 69 (1968), 88461 j
- 4) 亜塩素酸ナトリウムの三水塩から無水塩への転移温度は37.4℃である。しかし三水塩結晶はかなりの低温で、しかも種を投入しないと析出せず、本実験条件下では無水塩結晶のみが析出した。
- 5) この針状結晶のラウエ写真およびX線振動写真ではスポットはひげ状に2つに分離し、完全な単結晶ではなかった。
- 6) Richard A. Nyquist and Ronald O. Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", Academic Press Inc., New York (1971), p. 438~439.
- 7) 例えば水溶液からの析出の場合に、43℃で結晶析出が起る時の過飽和溶液は66℃の飽和溶液に相当する。

Preparation and thermal decomposition of anhydrous sodium chlorite

by H. Nakamura and I. Nakamori

It is known that the thermal property of sodium chlorite depends upon its preparation method. In this report some factors which affect on the thermal property were examined and then the thermal decomposition of the anhydrous salts under isothermal

condition was carried out. When sodium chlorite is heated, it decomposes twice at temperatures of about 160 and 205°C obeying same reaction equation and the ratio of decomposition at the lower temperature to that at the higher temperature varies with solvent and, in preparation from aqueous solution, drying and the rate of crystallization. Under isothermal conditions, the thermal decomposition for each sample proceeds obeying contracting sphere equation and the activation energy is about 30 kcal/mol.

(Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kyusyu University, Hakozaki, Fukuoka 812)

文献紹介

大量同時二薬量包爆発実験

Multiburst, Dipole West Project. 米国
BRL 研, John H. Keefer 外 No. 1766
(1975) P. 415

核爆発の基礎実験として行なった。二次元流体力学の計算法が案出されたので検証するのが目的で、大体はよく一致したが、地表に近い所ではその摩擦抵抗等を理論では考えていないので合わなかった。

垂直二薬実験では、地表×高度と3×高度に薬を置く、また水平実験では火球の半径の2~3倍の間隔を置いた。500kgの薬では20m半径球を生ずる。

実験は1973年、1000人の参加者で、カナダの実験場で行なった。最近の家屋は10km離れている砂漠平坦地で動植物の損失もない。

一回の爆発量は約1 ton, TNT, PENTで、12回、高速カメラ20台20m~70m高の鉄塔を多数組立て各種の用に供した。3種のプラストメータ、衝撃波検知ピックアップも使用した。

火球の形に及ぼす衝撃波の効果、両衝撃波の相互干渉、地表の衝撃伝播に及ぼす影響、マッハ軸の形成、爆風圧インパルス値の測定等を目的とした。約1,000のグラフが示されている。(水島)