

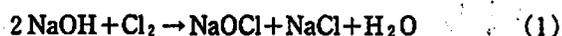
次亜塩素酸ナトリウム-塩化ナトリウム-水酸化ナトリウム-水 四成分系相平衡状態図

浜野有弘*, 田島孝徳**, 山ノ内昭弘***
松本慶一****, 平石 剛*****

NaOCl-NaOH-H₂O三成分系およびNaOCl-NaCl-NaOH-H₂O四成分系相平衡データを10℃で得た。これらのデータおよびNaOH-NaCl-H₂O, NaOCl-NaCl-H₂O系の文献値を用いて、10℃におけるNaOCl-NaCl-NaOH-H₂Oの四成分系相平衡状態図を正三角柱座標を用いて作成した。この四成分系相平衡データを正三角形図上に投影して等水線を求め、さらに四成分系の不変点を決定した。

1. 緒 言

次亜塩素酸ナトリウム(以下, NaOClと記述)水溶液は工業用および家庭用漂白剤として広く用いられ、水酸化ナトリウム(以下, NaOHと記述)と塩素から次式に従って製造される。



塩化ナトリウム(以下NaClと記述)を含まないNaOCl水溶液が注目され、製造基礎となるための四成分系状態図が必要である。

NaOCl-NaCl-水(以下, H₂Oと記述)三成分相平衡状態図はすでに著者により報告されている¹⁾。また, NaOH-NaCl-H₂Oの三成分系相平衡状態図はSeidellにより記載されている²⁾。これにNaOClを加えたNaOCl-NaCl-NaOH-H₂O四成分相平衡状態図は未発表である。本研究では、10℃の四成分相平衡状態図を今回の実験と文献値を参照して作成した。

1993年4月6日受理

*佐世保市花高1-1-14
TEL 0956-38-8885

**佐世保市臨床検査センター
〒857 佐世保市名切313-1
TEL 0956-24-7500

***日本合成ゴム
〒104 東京都中央区築地2-11-24
TEL 03-5565-6519

****コニカ
〒163 東京都新宿区1-26-2 新野村ビル
TEL 03-3349-5263

*****ダイソー
〒550 大阪市西区江戸堀1-10-8
TEL: 06-443-5501

2. 実 験

2.1 試料の調製

2.1.1 次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶³⁾(以下, NaOCl·5H₂O)

6MのNaOH水溶液を10℃以下に保ちつつ塩素ガスを反応させるとNaOClとNaClを同時に生成する。遊離アルカリがなくなる前、溶液のアルカリ濃度が3Mになるまで固形のNaOHを加えるとNaClが沈殿する。これをろ過し、さらに塩素ガスを反応の終点近くまで流す。冷却すると淡黄色針状のNaOCl·5H₂Oの沈殿が得られる。再結晶後の純度は97wt%であった。

2.1.2 水酸化ナトリウム3.5水和物の結晶(以下, NaOH·3.5H₂O)

NaOHの約39wt%の水溶液を冷却して析出させた。使用の場合は粉碎して用いた。

2.1.3 塩化ナトリウム

市販の特級試薬を用いた。

2.2 実験方法

実験はNaOCl·5H₂Oが安定に存在する10℃で遮光定温槽を用いて行った。各固相を含む溶液を大型試験管に入れ、パラフィンでシールして二酸化炭素を遮断した。2~5時間攪拌し、さらに2時間以上静置し、平衡に到達させた。その後、ガラスろ過器で上澄み液を急速にろ過して、飽和溶液測定用試料とした。さらに、飽和溶液の付着した固体を採取して、固相の組成決定用の試料とした。それぞれの中のNaOCl, NaCl, NaOHの各濃度を分析した。なお、四成分系の実験では飽和溶液の分析のみを行った。

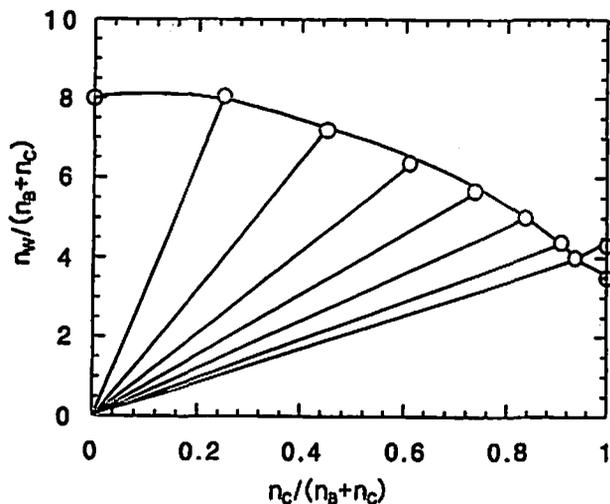


Fig. 1 The system of NaOH-NaCl-H₂O at 10°C
n_B, n_C, and n_W the number of moles of NaCl,
NaOH, and water

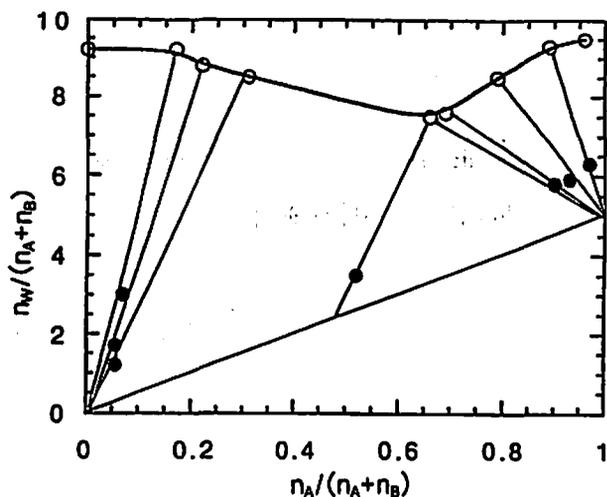


Fig. 2 The system of NaOCl-NaCl-H₂O at 10°C
○; Saturate solution, ●; Wet solid phase
n_A, n_B, and n_W; the number of moles of
NaOCl, NaCl and water

2.3 分析方法

2.3.1 NaOClの定量

酢酸酸性でヨードメトリー法によった。

2.3.2 NaOHの定量

NaOClをすべてNaClに還元するため、試料に市販の30 wt% 過酸化水素水 1 ml および純水 100 ml を加え、10~20分間煮沸してNaOClを分解し、その溶液をフェノールフタレインを指示薬として中和滴定した。

2.3.3 NaClの定量

中和滴定後の試料中の塩化物イオンを硝酸銀で定量し、前述のNaOCl量を差し引いて求めた。

3. 結果と考察

3.1 NaOH-NaCl-H₂O 三成分系相平衡状態図

三成分系の平衡値は既に報告されている^{2,3)}。NaOHの純成分の溶解度は化学便覧⁴⁾より求めた。これらを併せて長方形座標で表示し、Fig. 1に示す。長方形座標では溶質のモル分率を横軸にとるので、Fig. 1の横軸は溶質1モル中のNaOHのモル分率である。また縦軸には全塩1モルに対する水のモル数をとっている。ここで用いる表現は四成分系状態図の正三角柱表示における側面であつて、その平面図では正三角形の一辺となる。

三成分系状態図ではNaOHの溶解度が大きいため、NaClを固相とする領域がほとんどであり、NaOHを固相とする領域は狭い。

二固相共存溶液組成は全溶質1モルについてNaOH = 0.93モル、NaCl = 0.07モル、H₂O = 3.85モルである。

3.2 NaOCl-NaCl-H₂O 三成分系相平衡状態図

NaOCl-NaCl-H₂O 三成分系の平衡値は著者ら¹⁾

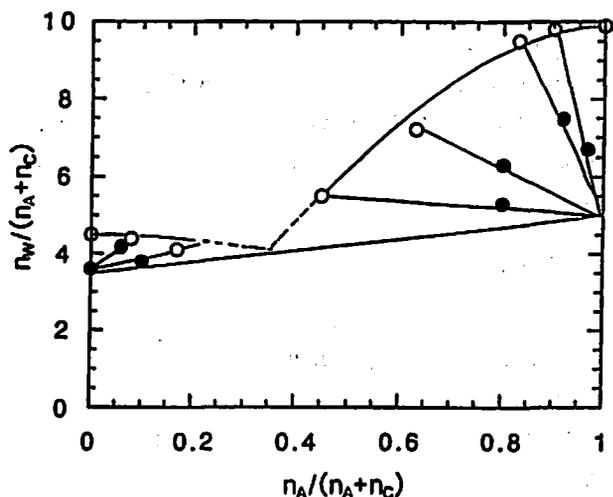


Fig. 3 The system of NaOCl-NaOH-H₂O at 10°C
○; Saturate solution, ●; Wet solid phase
n_A, n_C, n_W, the number of moles of NaOCl,
NaOH, water

により報告され、その10°Cの状態図を長方形座標で表示したのがFig. 2である。

二固相の共存する溶液の組成は塩1モルについてNaOCl = 0.64モル、NaCl = 0.36モル、H₂O = 7.5モルで安定塩としてNaClおよびNaOCl · 5H₂Oが得られている。

3.3 NaOCl-NaOH-H₂O 三成分系相平衡状態図

10°CでNaOCl-NaOH-H₂O三成分系の平衡状態図を求め、この結果をFig. 3に示す。飽和溶液の組成から溶液の付着した固相の組成への延長線上に固相の組成が表われる。Table 1はNaOCl-NaOH-H₂O三成分相図の溶解度である。Table 1の第1列目は飽

Table 1 Solubility data for the system of NaOCl-NaOH-H₂O at 10°C

$n_A/(n_A+n_C)$	$n_W/(n_A+n_C)$	Solid phase
1.00	9.66	A
0.905	9.52	A
0.863	9.16	A
0.669	7.91	A
0.439	5.40	A
0.140	3.93	C
0.092	4.18	C
0.00	4.31	C
0.360 (eutectic)	4.20	A, C

A; NaOCl · 5 H₂O, C; NaOH · 3.5 H₂O
 n_A , n_C and n_W ; the number of moles of NaOCl, NaOH and water

和溶液中の溶質を1としたNaOClのモル分率を、第2列は溶質1モルに対する水のモル数を、第3列に共存する固相を記した。この系では二固相で飽和する溶液組成を求めるため、両塩を混合しても、融解して固相は得られなかった。このことから、二固相で飽和する溶液の組成が近似的にそれぞれの二固相を表わす点を結ぶ線上にあると推論した。そこでこの点の組成をそれぞれの固相の溶解度曲線から延長して推定して求めると、溶質1モルについて、NaOCl=0.43モル、NaOH=0.53モル、H₂O=4.0モルとなった。

3.4 NaOCl-NaCl-NaOH-H₂O四成分系相平衡状態図

Table 2には、NaOCl-NaCl-NaOH-H₂O四成分系の溶解度を表わした。第1列は飽和溶液中のNaOClのモル分率、第2列はNaClのモル分率、第3

Table 2 Solubility data for the system of NaOCl-NaCl-NaOH-H₂O at 10°C

$n_A/(n_A+n_B+n_C)$	$n_B/(n_A+n_B+n_C)$	$n_C/(n_A+n_B+n_C)$	Solid phase
0.058	0.879	9.04	B
0.115	0.672	8.11	B
0.251	0.558	7.99	B
0.285	0.502	7.85	B
0.068	0.566	7.74	B
0.160	0.613	7.77	B
0.244	0.403	7.44	B
0.278	0.391	7.67	B
0.062	0.447	6.80	B
0.145	0.418	6.56	B
0.170	0.118	5.53	B
0.135	0.184	5.87	B
0.142	0.094	5.61	B
0.292	0.011	5.29	B
0.814	0.156	8.76	A
0.794	0.076	9.28	A
0.472	0.199	6.47	A
0.487	0.176	6.48	A
0.518	0.181	7.00	A
0.291	0.131	5.48	A
0.588	0.327	6.72	A, B
0.491	0.297	6.54	A, B
0.429	0.204	6.54	A, B
0.432	0.161	5.96	A, B
0.419	0.109	5.67	A, B
0.36	0.04	4.00	A, B, C

A; NaOCl · 5 H₂O, B; NaCl, C; NaOH · 3.5 H₂O
 n_A , n_B , n_C and n_W ; the number of moles of NaOCl, NaCl, NaOH and H₂O

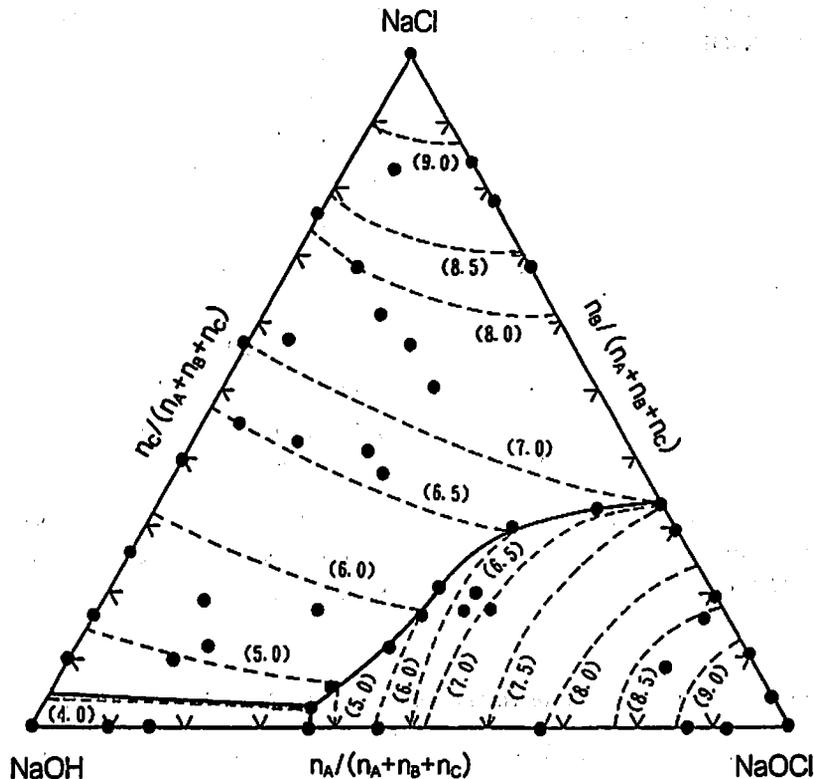


Fig. 4 The system of NaOCl-NaCl-NaOH-H₂O at 10°C

—; curves of saturate solution, - - - -; isohydraulic line,
●; solubility data, n_A , n_B , n_C ; the number of mols of NaOCl, NaCl,
and NaOH.

列は全溶質1モルに対する水のモル数, 第4列目は共存組成の固相の種類を表示している。

Table 2の数値を四成分系三角柱座標で表わす。すなわち, 塩のモル分率を底面の正三角形の内部の点で表わし, 各辺上の点でそれぞれ三成分系の溶質のモル分率を表わす。また, 溶質1モルあたりの水のモル数をその高さとして底面に垂直にとり, これらを上から平面上に投影して等水線を求めた。この結果がFig. 4である。Fig. 4中の等水線は水のモル数のほぼ等しい面で立体を載った曲線である。三成分共晶点の組成は次のようにして推定した。すなわち, NaOH-NaCl系の推定共晶組成とNaOCl頂点を結んだ直線とNaOH-NaOCl系の推定共晶組成とNaCl頂点を結んだ直線の交点を四成分系共晶点と推定した。したがってNaOCl-NaCl二成分の溶解度曲線をその交点まで外挿した。こうして決定した4成分共晶点の組成は溶質のモル分率でNaOCl 0.36モル, NaCl 0.04モル, NaOH 0.60モル, H₂Oのモル数4.2であった。

4. 結 論

NaOCl-NaOH-H₂O三成分系およびNaOCl-NaCl-NaOH-H₂O四成分系相平衡データを10°Cで得た。これらのデータとNaOH-NaCl-H₂O, NaOCl-

NaCl-H₂O系についての文献値から, NaOCl-NaCl-NaOH-H₂O四成分系状態図を10°Cで作成した。さらに, この四成分状態図中で等水線を求め, NaOH-NaOCl系共晶点とNaOH-NaCl共晶点より三成分共晶点を推定した。これによってNaClを含まないNaOCl·5H₂Oを得られる領域が示され製造の基礎資料を得たことになる。

謝 辞

有益な御助言をいただいた元九州大学工学部化学機械工学教室中森一誠教授, 図面の作成と計算機の使用に御協力いただいた佐世保工業高等専門学校物質工学科平山峻一助教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 浜野有弘, 浜田和明, 隈本吾美雄, 日化誌, 1060 (1977)
- 2) A. Seidell, W. F. Linke, "Solubility of Inorganic and Metal organic compounds 4th ed", Am. Chem. Soc., (1958) p 964
- 3) Ibid., p. 966
- 4) 日本化学会編, "化学便覧 新版", 丸善(1958) p 597

The phase diagram of sodium hypochlorite-sodium chloride-sodium hydroxide-water quaternary system at 10°C

by Arihiro HAMANO*, Takanori TAJIMA**, Akihiro YAMANOUCHI***
Keiichi MATSUMOTO**** and Tsuyoshi HIRAISHI*****

Solubility data of NaOCl-NaOH-H₂O ternary system and NaOCl-NaCl-NaOH-H₂O quaternary system were determined at 10°C. From these data and reported data for NaOCl-NaCl-H₂O and NaOH-NaCl-H₂O ternary system, NaOCl-NaCl-NaOH-H₂O quaternary phase diagram were determined at 10°C.

From this phase diagram eutectic point was shown to be NaOCl; 0.36, NaCl; 0.04, NaOH; 0.60, H₂O; 4.2 and isohydraulic lines were described on this diagram.

(* 1-1-14 Hanataka, Sasebo 859-32, Japan)

**Clinical Study Center 313-1 Nakiri, Sasebo 857, Japan

***Japan Synthetic Rubber Co, 2-11-24 Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo 104,
Japan

****Konika photo and Co, Shin-nomura building 1-26-2 Shinjuku-ku,
Tokyo 163, Japan

*****Daiso Co. 1-10-8 Edobori, Nishi-ku, Osaka 550, Japan)