

# 塩素酸ナトリウムの反応性

長田 英世・楠元 和博・向井 潔久\*

NaClO<sub>3</sub> は若干吸湿性があるため火薬の原料としては賞用されないが、近年 ClO<sub>2</sub> の生成原料や除草剤としての使用用途が拡がりその安定性が問題になっている。本報告は NaClO<sub>3</sub> の熱分解反応を化学分析及びX線分析によつて追跡すると共に、若干の酸との反応及び有機物混入の場合に於ける反応性を検討した結果に就て報告する。

## (実験及び分析法)

NaClO<sub>3</sub> の熱反応性の検討にはその熱挙動は示差熱分析法により、重量減少の測定には熟天秤法を用い、分解生成物の同定には ASTM を基準にしてX線回折を行なつた。生成物の化学分析は NaCl は AgNO<sub>3</sub> を用い、NaClO<sub>3</sub> は FeSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用い、NaClO<sub>4</sub> の生成量は分解生成物重量より生成物中に存在する NaCl 及び NaClO<sub>3</sub> の重量の和を差引いて求めると共に JIS 法<sup>1)</sup>により NaClO<sub>4</sub> を求めて比較検討した。その一例を示すと 520°C に於て重量減少より求めた NaClO<sub>4</sub> が 0.0344 gr に対して JIS 法より求めた値は 0.0397 gr となり比較的良く一致し、又X線分析による同定より NaClO<sub>4</sub> の存在が認められることから計算値を用いて NaClO<sub>4</sub> の量は算出し、重量減少より O<sub>2</sub> 発生量を求めた。

NaClO<sub>3</sub> と H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及び HCl との反応による生成物 Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub> の分析は発生気体を中性のヨードカリ溶液に吸収させ Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液で滴定して全 Cl 分を求め、この KI 溶液を酸性にして ClO<sub>2</sub> を求めて、その差から Cl<sub>2</sub> を算出し、又 ClO<sub>2</sub> は試料溶液をアルカリ性にし KI を指示薬にして As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で滴定した。

## (計算による分解性の推定)

Meyer, M. Markowitz<sup>2)</sup> 及び共同実験者はアルカリ金属の塩素酸塩の熱分解に就て考察し、急激分解を生ずる温度は LiClO<sub>3</sub>, 367°C; NaClO<sub>3</sub>, 465°C; KClO<sub>3</sub>, 472°C; RbClO<sub>3</sub>, 480°C, CsClO<sub>3</sub>, 483°C で更に分解生成物として LiClO<sub>2</sub> には Li<sub>2</sub>O が認められるが他の塩類は塩化物が生成されることを示している。この分解反応の生起は金属イオンのイオン半径が大きくなるに従い生じ難いことから Fajans<sup>3)</sup> の思考を入れその分極性或は結合間のポテンシャルを考察す

ることによつて大略の分解性を推定することが出来る。又生成物に就ては酸化物或は塩化物のその生成温度に於ける熱安定性によつていづれが生成されるかが決定されるもので、一般に金属イオンの陽性の減少によつて塩化物が生成されるといわれている。又一般に MClO<sub>3</sub> は分解過程に MClO<sub>4</sub> の生成が認められ終局に於ては MCl に変化するといわれているので、NaClO<sub>3</sub> に就て考えられる分解式を立て、それらの式による自由エネルギー変化を温度の函数として求め反応生起に就て考察を加える。計算には Table 1 の値を用い ΔH<sub>298</sub> 及び ΔG<sub>298</sub> は Latimer の値<sup>4)</sup> を用いた。

Table 1 Thermodynamic Properties of materials

Substance	C <sub>p</sub>	ΔH <sub>298</sub> kcal/mole	ΔG <sub>298</sub> kcal/mole
NaCl	10.79 + 0.00420 T	-98.232	-91.785
NaClO <sub>3</sub>	9.48 + 0.0468 T	-85.73	-60.746
NaClO <sub>4</sub>	29.4	-92.18	-61.40
O <sub>2</sub>	6.5 + 0.0010 T	0	0

これらの値を用いて ΔG の温度変化を算出すると

- (1) 4NaClO<sub>3</sub> → 3NaClO<sub>4</sub> + NaCl  

$$\Delta G_1 = -41,925.8 - 61.070T \ln T + 352,978T + 0.0915T^2$$
- (2) 2NaClO<sub>3</sub> → NaClO<sub>4</sub> + NaCl + O<sub>2</sub>  

$$\Delta G_2 = -23,290.6 - 27.73T \ln T + 116.64T + 0.0442T^2$$
- (3) 3NaClO<sub>3</sub> → 2NaClO<sub>4</sub> + NaCl +  $\frac{1}{2}$ O<sub>2</sub>  

$$\Delta G_3 = -32,608.2 - 44.4T \ln T + 232.809T + 0.0679T^2$$
- (4) NaClO<sub>3</sub> → NaCl +  $\frac{3}{2}$ O<sub>2</sub>  

$$\Delta G_4 = -9,317.6 - 11.06T \ln T - 0.367T + 0.0201T^2$$
- (5) NaClO<sub>4</sub> → NaCl + 2O<sub>2</sub>  

$$\Delta G_5 = -4,655.5 + 5.61T \ln T - 117.373T - 0.00310T^2$$

となる。これらの式の ΔG~T の関係を Fig. 1 に示す。NaClO<sub>4</sub> の比熱の温度変化は大きくないものとすれば 330°K 以下に於ては (4) の反応に比して (5) は起り難いが、330°K を越えると (5) の反応が (4)

昭和41年2月18日受理

\* 九州工業大学工業化学科 北九州市戸畑区

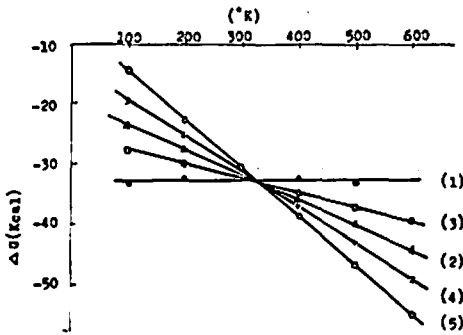


Fig. 1 Thermodynamical Calculations of various reactions.

- (1)  $4\text{NaClO}_3 \rightarrow 3\text{NaClO}_4 + \text{NaCl}$
- (2)  $2\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaClO}_4 + \text{NaCl} + \text{O}_2$
- (3)  $3\text{NaClO}_3 \rightarrow 2\text{NaClO}_4 + \text{NaCl} + 1/2\text{O}_2$
- (4)  $\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + 3/2\text{O}_2$
- (5)  $\text{NaClO}_4 \rightarrow \text{NaCl} + 2\text{O}_2$

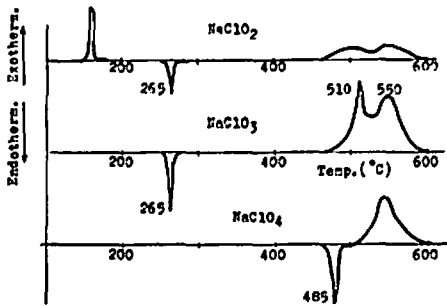


Fig. 2 Differential Thermal Analysis of  $\text{NaClO}_2$ ,  $\text{NaClO}_3$ , and  $\text{NaClO}_4$ .

より起り易いことになる。然しながら  $\text{NaClO}_2$ ,  $\text{NaClO}_3$ , 及び  $\text{NaClO}_4$  の示差熱分析を行なった結果を Fig. 2 に示すと  $\text{NaClO}_4$  が高温で安定であつてこの傾向は  $\Delta G$  の減少量とは比例しない。これら三種の化合物を比較すると、 $\text{NaClO}_2$  は  $150^\circ\text{C}$  附近で急激な発熱分解を行なつて  $\text{NaClO}_3$  を生成し、 $\text{NaClO}_3$  は  $260^\circ\text{C}$  附近で融解し続いて  $450^\circ\text{C}$  より発熱分解して  $\text{NaClO}_4$  を生成し、この  $\text{NaClO}_4$  は  $530^\circ\text{C}$  附近より発熱分解して  $\text{NaCl}$  を生成することが認められる。即ち分解は  $\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_4^-$  と進み、最後にはいずれの塩類も塩化物となることが認められ、 $\text{NaClO}_4$  は  $\text{NaClO}_3$  に比較して安定である。 $\Delta G$  の変化量からは高温領域では (5) の反応が生起し易い傾向にあるが、 $\Delta G$  は potential を示すものであつて反応速度は変化過程に於ける化学抵抗性の影響を受けるものであるからこの抵抗性を考慮する必要がある。Cl—O の結合はいずれの塩も同一であるが、電気陰性度は Cl は 3.0 で O は 3.5 であるから<sup>3)</sup>、Cl—O 間の

電子は O 側に引かれ Cl 原子はプラスの性質を示す。この結合 Cl 原子は最終生成物として  $\text{Cl}^-$  になるとすれば  $\text{ClO}_3^-$  の Cl は +5 から -1 に、 $\text{ClO}_4^-$  の Cl は +7 から -1 に夫々還元され O イオンは酸化され中性の原子として Cl—O 結合は切断されよう。従つて抵抗はこの Cl—O 間の結合電子の帰属性を示すものであるから単位電子についての potential が問題となろう。(4) の反応では 6 箇の (5) の反応では 8 箇の電子が Cl—O 間を O より Cl に向つて移動することになるのでこの数で  $\Delta G$  を割つて電子 8 箇の potential を考える。Fig. 1 に於て  $\Delta G_1 = -49$  kcal,  $\Delta G_2 = -54.5$  kcal が  $600^\circ\text{K}$  に於て得られるので V を単位電子当り potential のとすれば (4) は  $-8.2$  kcal, (5) は  $-6.8$  kcal で (4) > (5) となり反応は高温では (4) が (5) より生起し易いことになる。

又  $\text{ClO}_4^-$  が  $\text{ClO}_3^-$  の分解過程の中間生成物として認められることから  $\text{NaClO}_3$  分子中の Cl—O 結合の切断の際に生成する O 原子は未分解の  $\text{NaClO}_3$  に捕捉され  $\text{NaClO}_4$  を生成することが考えられ高温に於ては  $\text{NaClO}_4$  の安定性の大きいことから  $\text{NaClO}_3 + \text{O} \rightarrow \text{NaClO}_4$  の生起が考えられる。 $\text{NaClO}_3$  の Cl—O の 3 箇の結合 Energy が等しいと考えれば 1 箇の  $\text{NaClO}_3$  が (a)  $\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + 3\text{O}$  となる分解過程での励起状態として Cl—O 結合の loose な状態が形成されれば、この O 原子は隣接の未活性の  $\text{NaClO}_3$  へ移動し  $\text{NaClO}_4$  を生成することが可能であり、その結果 (b)  $3\text{O} + 3\text{NaClO}_3 \rightarrow 3\text{NaClO}_4$  の生成が考えられよう。(a)+(b) より見掛け上では前述の (1) 式  $4\text{NaClO}_3 \rightarrow 3\text{NaClO}_4 + \text{NaCl}$  が成立しよう。一方この際捕捉されない O 原子に就ては (a) の反応がそのまま生起することになり  $\text{NaClO}_3$  の熱分解反応としては Markowitz も指適している通り、(1)  $4\text{NaClO}_3 \rightarrow 3\text{NaClO}_4 + \text{NaCl}$  及び (4)  $\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + \frac{3}{2}\text{O}_2$  の並列反応が生ずると考えられる。又前述の (2) 及び (3) の反応式はこの (1) 及び (4) の反応の組合せによつて生ずるものであつて (2) の反応式で分解する  $\text{NaClO}_3$  2 モル中 1.33 モルは (1) 式に 0.67 モルは (4) 式に従つて反応し、(3) の反応式では 3 モルの  $\text{NaClO}_3$  が分解するうち 2.67 モルは (1) 式に 0.33 モルは (4) 式に従つて反応していて、overall の反応式として (2) 及び (3) 式が求められることを示しているものである。即ち (2) 式では 67% が、(3) 式では 89% が (1) の分解式に従い反応したものであつて、従来多数の分解式が挙げられ、その反応式のモル数相違しているのは夫々 (1) 及び (4) の組合せによる特別の場合に就て考察したもので

ある。

(熱分解反応)

I. X線分析

NaClO<sub>3</sub> の熱分解過程では NaClO<sub>4</sub> が生成されることが Fig. 2 から推定されるのでこれを確認する意味で、NaClO<sub>3</sub> を所定の温度に加熱し、冷却してX線分析を行ない ASTM を規準<sup>9)</sup>にして生成物を同定した。

H. Copaux<sup>7)</sup> は NaClO<sub>3</sub> は (1) 立方体, (2) 不安定な斜方晶系, (3) 単斜晶系, (4) 擬立方晶系の四種が存在すると述べているが、試料は ASTM の記載にある立方体を示している。Fig. 3 に NaCl, NaClO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub> を Fig. 4 に NaClO<sub>3</sub> を 480°C, 520°C 及び 540°C 迄 5°C/min で加熱した反応生成物のX線図を夫々示す。X線精度では 480°C では NaClO<sub>3</sub> の分解は認められず、520°C に於て NaCl 及び NaClO<sub>4</sub> が認められるが 540°C に於ては NaClO<sub>4</sub> はほぼ消失して NaCl のみとなる。即ち NaClO<sub>3</sub> は熱分解過程に於ては NaCl 及び NaClO<sub>4</sub> が生成され、つづいて NaClO<sub>4</sub> が分解して終局に於ては NaCl のみが固体生成物として残ることが認められた。以上の結果から

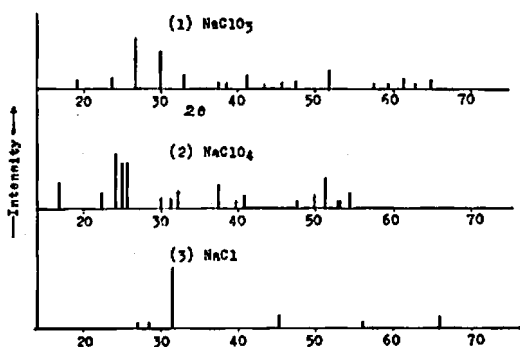


Fig. 3 X-Ray Patterns of NaClO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub> and NaCl

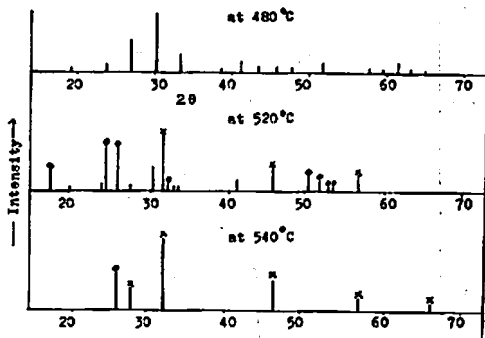


Fig. 4 X-Ray Patterns of NaClO<sub>3</sub> heated at various Temperatures

— NaClO<sub>3</sub>  
○— NaClO<sub>4</sub>  
×— NaCl

NaClO<sub>3</sub> の分解過程では NaClO<sub>4</sub> が生成され、つづいてこれが分解することになり前述の思考と一致する。

II. 化学分析

(イ. 昇温分解反応)

物質収支を求めるため実験の項で述べた常法を用いて分解生成物を分析し、NaClO<sub>4</sub> は残存量から NaCl 及び未分解の NaClO<sub>3</sub> の量の和を差し引いて求め、又重量減少を O<sub>2</sub> として測定した結果を Fig. 5 及び Table 2 に示す。この結果分解は 460°C 附近より認められ NaCl/NaClO<sub>4</sub> の比は低温領域では NaCl の方が大であるが、500°C を越えると逆に NaClO<sub>4</sub> の生成量が増加するが 530°C 附近に於てはほぼ等モルとなり、530°C を越えると生成 NaClO<sub>4</sub> の分解が開始され、それに従つて NaCl の生成量が増大して NaClO<sub>4</sub> → NaCl + 2O<sub>2</sub> の反応が認められる。NaClO<sub>3</sub> の分解式としては前述の如く (1) 及び (4) の並列反応が考えられる。

Table 2 Decomposition Products of NaClO<sub>3</sub> (mole%)

Temp (°C)	440	460	480	500	520	530	540	560	580	630
NaClO <sub>3</sub> *	2.7	6.3	13.8	18.8	82.3	87.3	92.9	96.1	98.6	100.0
NaCl	2.5	3.7	7.3	10.4	35.7	43.8	47.9	78.7	89.8	99.6
NaClO <sub>4</sub>	1.5	2.7	6.6	8.8	46.3	44.5	43.2	15.9	8.0	0.0
O <sub>2</sub>	1.5	3.8	7.2	9.7	31.3	40.1	56.4	118.2	137.7	150.4

NaClO<sub>3</sub>\*: mole % of Decomposition

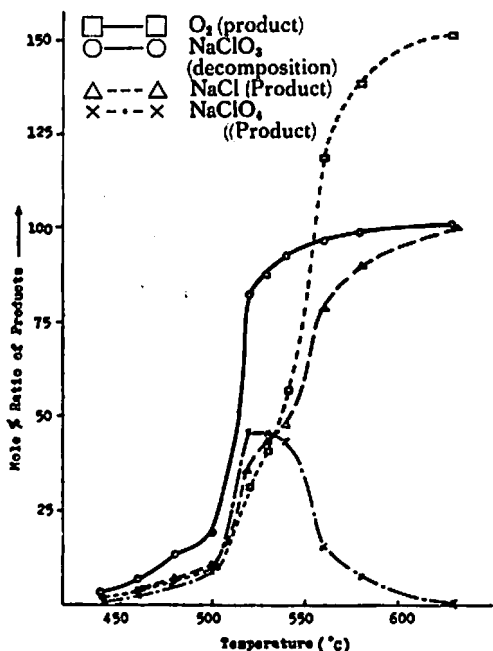


Fig. 5 Chemical Analysis of  $\text{NaClO}_3$  decomposition heating rate  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

又 Fig. 5 から明らかな如く  $540^\circ\text{C}$  附近に於て主反応は (5) 式の  $\text{NaClO}_4 \rightarrow \text{NaCl} + 2\text{O}_2$  の反応であることが明白である。今  $x\text{NaClO}_3 \rightarrow 0.75x\text{NaClO}_4 + 0.25x\text{NaCl}$  及び  $y\text{NaClO}_3 \rightarrow y\text{NaCl} + 1.5y\text{O}_2$  の反応式を低温域では考え  $\text{NaClO}_3$  の分解量  $=x+y$ ,  $\text{NaCl}$  の生成量  $=0.25x+y$ ,  $\text{NaClO}_4$  の生成量  $=0.75x$ ,  $\text{O}_2$  の生成量  $=1.5y$  として夫々各温度に於ける値を用いて  $x$  と  $y$  との関係を算出しこれを Table 3 に示す。

この結果反応 (1) は温度上昇と共に次第にその割合を増加し  $520^\circ\text{C}$  附近で 75% に達し見掛け上  $16\text{NaClO}_3 \rightarrow 9\text{NaClO}_4 + 7\text{NaCl} + 6\text{O}_2$  の反応式を示しその後減少して  $530^\circ\text{C}$  で 67% となる。 $530^\circ\text{C}$  の overall の反応式が  $2\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO}_4 + \text{O}_2$  に相当するものである。更に温度が上昇するに従い (1) の反応で生成した  $\text{NaClO}_4$  は (5) 式に従って分解を起し  $580^\circ\text{C}$  では (1) の反応の生成物の  $\text{NaClO}_4$  の約 64% は (5) の反応に従い分解し、 $630^\circ\text{C}$  に於ては Fig. 5 に示す如く 100% 分解することが認められる。

Table 3 Ratio of Reactions (%)

Temperature ( $^\circ\text{C}$ )	460	480	500	520	530	540	560	580
Reaction								
$4\text{NaClO}_3 \rightarrow 3\text{NaClO}_4 + \text{NaCl}$ (1)	60	65	65	75	67	64	50	47
$\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + 1.5\text{O}_2$ (4)	40	35	35	25	33	32	25	23
$\text{NaClO}_4 \rightarrow \text{NaCl} + 2\text{O}_2$ (5)						4	25	30

(口. 定温分解反応)

一定温度に於ける時間変化を測定した結果を  $480^\circ\text{C}$

に於ける反応を Table 4 に、又反応式の割合を Table 5 に示す。

Table 4 Decomposition Products of  $\text{NaClO}_3$  (mole %, at  $480^\circ\text{C}$ )

Time (min)	2	3	5	8	10	15	22	30	40	50	60
Product											
$\text{NaClO}_3^*$	3.4	8.0	14.0	34.5	49.0	71.6	92.3	94.3	95.2	95.5	96.0
$\text{NaCl}$	2.5	4.0	7.4	15.0	21.0	31.4	46.0	46.7	49.8	59.0	62.0
$\text{NaClO}_4$	0.9	4.0	6.6	19.1	26.2	39.7	45.1	47.8	44.9	35.6	33.2
$\text{O}_2$	3.6	3.9	7.9	14.1	20.7	28.9	45.9	46.4	54.2	73.7	79.2

$\text{NaClO}_3^*$ : mole % of Decomposition

Table 5 % of Ratio of Reactions (at  $480^\circ\text{C}$ )

Time (min)	2	3	5	8	10	15	22	30	40	50	60
Reaction											
$4\text{NaClO}_3 \rightarrow 3\text{NaClO}_4 + \text{NaCl}$ (1)	35	66	63	73	76	74	67	67	66	60	64
$\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + 1.5\text{O}_2$ (4)	65	34	36	27	24	25	33	33	33	30	32
$\text{NaClO}_4 \rightarrow \text{NaCl} + 2\text{O}_2$ (5)									1	10	14

Table 5 から極めて初期の 2 分附近に於ては (4) の反応が先行するが、時間と共に発生 O 原子は未反応の  $\text{NaClO}_3$  に捕捉され (1) の反応として存在する割合は高くなり (1) の反応は約 75% となり、つづいて減少して overall として  $2\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaClO}_4 + \text{NaCl} + \text{O}_2$  の反応となり、次に約 20 分程度 (22~40 分)

の誘導期を置いて生成  $\text{NaClO}_4$  の分解が生ずる。60 分に於て (1) の反応で生成した  $\text{NaClO}_4$  の約 21% は分解することになる。Markowitz は (1) の反応は最大 67% であるといっているが、本実験では (1) の反応は 75% 生ずることになる。

Table 6 に 530°C に於ける分解生成物を示す。

Table 6 Decomposition Products of  $\text{NaClO}_3$  (mole %) at 530°C

Time(min)	3	5	7	9	11	13	16
Producta							
$\text{NaClO}_3^*$	90.1	92.9	94.5	95.6	96.4	97.1	97.9
$\text{NaCl}$	45.2	52.4	66.2	71.0	75.7	79.0	84.4
$\text{NaClO}_4$	42.8	38.0	24.0	19.5	16.4	15.2	9.4

$\text{NaClO}_3^*$  mole % of Decomposition

530°C に於ける分解は急激で  $\text{O}_2$  量は測定出来ないが、低温と相異なる点は生成  $\text{NaClO}_4$  は殆んど誘導期が認められず直ちに分解することである。

(ハ.  $\text{NaClO}_3$  に対する  $\text{NaCl}$  の影響)

$\text{NaClO}_3$  に対して生成される  $\text{NaCl}$  の触媒性を検討するため  $\text{NaClO}_3$  5 モルに対し  $\text{NaCl}$  1 モルを添加し生成物を検討した結果を Table 7 に  $\text{NaClO}_3$  の分解式の生起 % と併せて示す。

Table 7 Decomposition products of  $\text{NaClO}_3$  (mole %) and Ratio of Reactions (%)

Substance	$\text{NaClO}_3$				$\text{NaClO}_3 (5) : \text{NaCl} (1)$			
	Temp(°C)							
Product	460	510	515	530	460	510	515	530
$\text{NaClO}_3^*$	6.2	28.1	41.9	88.7	21.8	63.6	77.7	92.6
$\text{NaCl}$	3.9	11.8	20.0	45.0	9.3	25.0	27.7	46.7
$\text{NaClO}_4$	2.3	15.9	22.1	43.8	13.7	39.3	50.6	45.5
$\text{O}_2$	3.7	11.2	13.7	55.1	3.8	15.7	14.1	48.6
$4\text{NaClO}_3 \rightarrow 3\text{NaClO}_4 + \text{NaCl}$	50	76	70	66	78	81	86	66
$\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + 1.5\text{O}_2$	50	24	30	34	22	19	14	34

$\text{NaClO}_3^*$ :mole % Decomposition

この結果  $\text{NaCl}$  は  $\text{NaClO}_3$  の分解を促進して  $\text{NaClO}_4$  の生成量を増大させる。即ち  $\text{NaClO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + 3\text{O}$  の反応は促進され同一温度に於て多量の O を生成するが、この O 原子はまた未分解の  $\text{NaClO}_3$  に捕捉される量も多く  $3\text{O} + 3\text{NaClO}_3 \rightarrow 3\text{NaClO}_4$  の反応率も増加するので、捕捉されず系外に逸散する O 量に就ては殆んど変化ない結果が得られる。従つて重量減少法等によつて  $\text{NaCl}$  の自触効果を検討しても殆んどその効果を認めることは出来ないが化学分析法によりその自触効果は明らかとなった。反応機構としては初期に於ては  $\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + 3\text{O}$  が生じつづいて直ちに



$4\text{NaClO}_3 \rightarrow 3\text{NaClO}_4 + \text{NaCl}$  の反応が生ずる。

この O の捕捉反応は分解  $\text{NaClO}_3$  の約 67% が行なわれることは発生 O 原子 3 箇のうち 2 箇が捕捉され 1 箇は系外逸散することを示すものである。更に生成  $\text{NaCl}$  は未分解の  $\text{NaClO}_3$  に対し  $\text{NaClO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + 3\text{O}$  の反応を行ない分解を促進する自触反応が生ずる。 $\text{NaCl}$  を添加すると  $\text{NaClO}_4$  生成反応は最大 86% を示し、over all の反応として  $3\text{NaClO}_3 \rightarrow 2\text{NaClO}_4 + \text{NaCl} + 0.5\text{O}_2$  の反応式が得られ発生 O 原子 9 箇のうち 8 箇は  $\text{NaClO}_4$  に捕捉され 1 箇が逸散することを示すものである。

### III. 反応速度式

NaClO<sub>3</sub> は前述の如く反応初期に於ては自触型を行ない、NaClO<sub>3</sub> がほぼ分解終了後暫くの誘導期において生成 NaClO<sub>4</sub> の分解が生ずる。反応初期に於ける前述の諸反応の律速段階を求めため 480°C に於ける NaClO<sub>4</sub>, NaCl, 及び O<sub>2</sub> の生成速度式を Table 4 の値を用いて算出する。NaClO<sub>4</sub> の生成速度は NaClO<sub>3</sub>+O→NaClO<sub>4</sub> の反応を、O 及び NaCl の発生速度は主として NaCl+NaClO<sub>3</sub>→2NaCl+3O の反応を示すものとする。

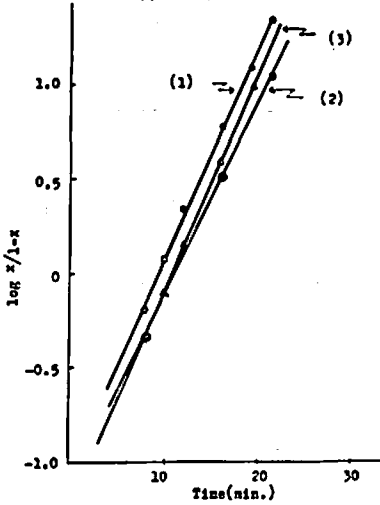


Fig. 6  $\log x/1-x \sim t$  at 480°C  
(1) NaClO<sub>4</sub> (2) NaCl (3) O<sub>2</sub>

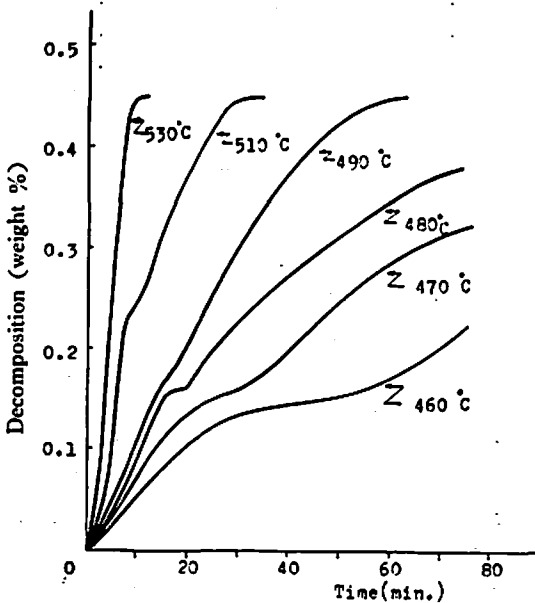


Fig. 7 Decomposition Rate of NaClO<sub>3</sub> at various Temperature

初期反応は 22 分迄の反応として NaCl, NaClO<sub>4</sub>, 及び O<sub>2</sub> の生成速度式を求めると  $dx/dt=kx(1-x)$  の自触式にいずれもよく適合する。  $\log \frac{x}{1-x} \sim t$  の関係を Fig. 6 に示す。

NaClO<sub>4</sub>, NaCl, O<sub>2</sub> の発生速度恒数は夫々 0.25/min, 0.23/min, 0.27/min でほぼ等しく上述の反応はほぼ並列的に進行することが認められる。従つて overall の反応は O<sub>2</sub> の発生量を測定して求めることが可能である。

Fig. 7 に各温度に於ける重量減少 (O<sub>2</sub> の発生量) と時間の関係を示す。低温領域では反応は明らかに二段階に分れ全重量に対して約 16% 程度分解して第一段反応は終り、つづいて第二段の分解反応が生起し、45% 程度分解して反応は終了する。速度式は第一段は前述の如く自触型の  $\frac{dx}{dt}=kx(1-x)$  を示し、第二段は  $\frac{dx}{dt}=k(1-x)^{1/2}$  に適合する 1/2 次の速度式

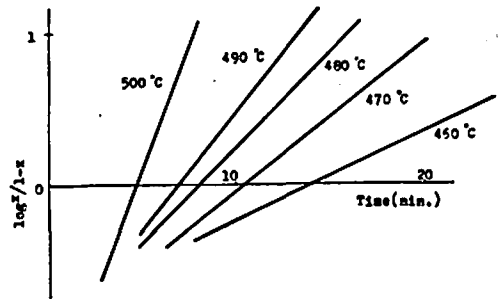


Fig. 8  $\log x/1-x \sim t$  at various Temperature (First Step Reaction)

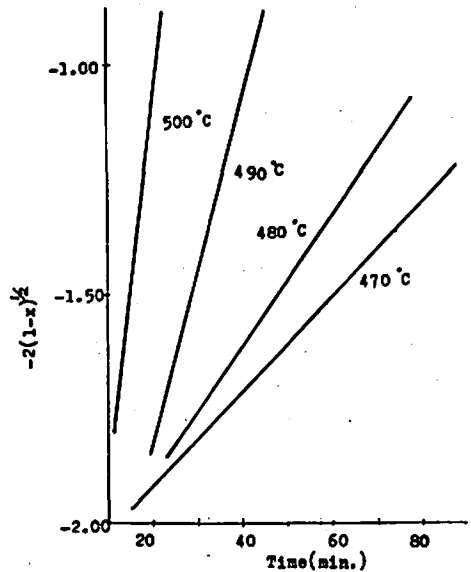


Fig. 9  $-2(1-x)^{1/2} \sim t$  at various Temperature (Second Step Reaction)

が求まる。ここに  $\alpha$  は夫々の段階に於ける反応率を示す。

Fig. 8, Fig. 9 に夫々の段階に於ける時間と反応率の積分型との関係を示す。いずれも直線関係を示しこれらの直線の傾斜より各温度に於ける速度恒数  $k$  を求め、それより  $\log k \sim 1/T$  より見掛けの活性化 Energy を求めると第一段反応では 48.9 kcal/mole, 第二段の  $\text{NaClO}_3$  の分解反応では 70.5 kcal/mole の値が得られ初期反応に於ける  $\text{O}_2$  発生反応は第二段の  $\text{O}_2$  発生反応に比較して容易に生起するものである。

#### IV. 混合系の反応

$\text{NaClO}_3$  は近年、森林除草剤としての使用量が増加しているので、混合危険を検討する意味で種々な有機物との熱反応性を示差熱分析法及び発火待時間を測定して検討する。示差熱分析法の結果を Fig. 10 に示す。

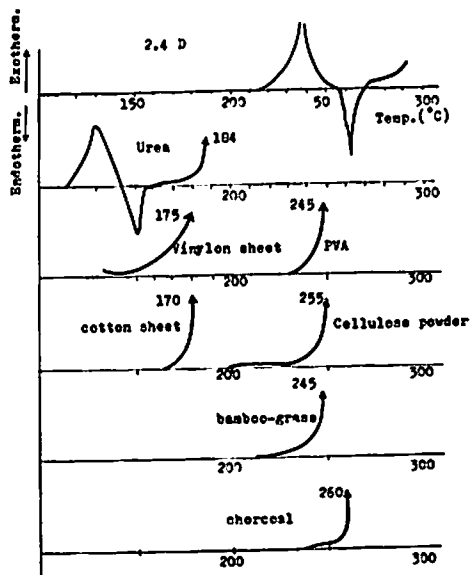


Fig. 10 D. T. A. of the mixtures of  $\text{NaClO}_3$  and organic substances

除草剤の 2,4-D は 240°C 附近の  $\text{NaClO}_3$  の融点近くで発火し、又尿素は単純混合の場合には 190°C 附近で発火する。この反応は  $\text{NaClO}_3$  の融解前に於ける反応であつて有機物混合には注意を要する。

ビニロン布や綿布に  $\text{NaClO}_3$  を約重量で 20% 程度しみ込ませた試料は 170~180°C で発火する。これに対して PVA やアビセルの粉体を混合した系では 250°C 附近で、又笹の葉粉末や木炭粉も 250°C 附近で発火反応に到る。この 250°C 附近に於ては  $\text{NaClO}_3$  の融解が行なわれる温度である。即ちこれらの例から

$\text{NaClO}_3$  の O の移動は 150°C 附近より固体内では行なわれ被酸化性の大きなものとは固相接触界面で反応が生ずるが、更に温度が上昇し融解による分子相互の拘束が減少すると共に直ちに発火反応を行なうものであることが認められた。

更に発火に要する見掛けの活性化 Energy を求めるため  $\text{NaClO}_3$  にこれら有機物を単純混合して発火待時間を測定し、待時間 5 秒の点を発火温度として求め、これを Table 8 に示す。燃焼に際し有機物が融解しその後分解するような系の活性化 Energy は大きくほぼ  $\text{NaClO}_3$  の分解の第一段反応の Energy と等しい。特にビニロンの発火は高温でビニロンの融解分解後発火反応に到るので発火点は高温につれる、従つて  $\text{NaClO}_3$  系除草剤としての見掛け上の燃焼抑制には発火前に於ける融解乃至は分解による吸熱現象を示す物質の添加乃至は  $\text{NaClO}_3$  と共融体等を形成することによる  $\text{NaClO}_3$  の融解現象の移動による反応抑制や不活性物質の添加等が考えられよう。

Table 8 Activation Energy Calculated from ignition delay

Substance	Ignition Temperature °C	Activation Energy Kvc/mole
Cotton	249	58.5
PVA	403	49.3
Chlorophyll	272	42.9
lignin	289	27.8
Charcoal	292	26.9
tea leaves	266	47.0
bamboo grass	272	45.7

#### V. 酸との反応

##### (V. 1) $\text{H}_2\text{SO}_4$ との反応

$\text{NaClO}_3$  は近年漂白物質の  $\text{ClO}_2$  の発生原料として使用されている。 $\text{NaClO}_3$  は高濃度の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と接触すると爆発反応を行なうのでその反応機構を以下検討する。

$\text{NaClO}_3$  水溶液中に適当量の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を温度 30°C で滴加し、発生気体を空気中で中 KI 性溶液に導入して遊離  $\text{I}_2$  より  $\text{Cl}^-$  及び  $\text{ClO}_2$  ガスを求め、又反応溶液を分析して  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  を求め  $\text{ClO}_4^-$  は全 Cl の物質収支より算出する。 $\text{ClO}^-$  は存在しなかつた。KI 中性溶液では  $2\text{KI} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{I}_2$ ,  $\text{KI} + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{KClO}_2 + 1/2 \text{I}_2$  の反応より  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液で滴定し、このときの  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  の量を  $V_1$  cc とし、つづいてこの溶液を酸性にして  $\text{KClO}_2 + 4\text{KI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2$  の遊離  $\text{I}_2$  を  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  で滴定してこの

ときの量  $V_2$  cc を求めると  $\text{Cl}_2$  モル数  $= \frac{1}{2}(V_1 - \frac{1}{4}V_2)$ ,  $\text{ClO}_2$  モル数  $= \frac{1}{4}V_2$  となる。又  $\text{ClO}_3^-$  及び  $\text{Cl}^-$  は常法で求め、既知の試料  $\text{NaClO}_3$  中の  $\text{Cl}$  から発生気体の全  $\text{Cl}$  及び水溶液中中に残存する  $\text{ClO}_3^-$ 、及び  $\text{Cl}^-$  の和を引き得られる  $\text{Cl}$  は  $\text{ClO}_2$  として水溶液中に残るものとして算出する。

温度  $30^\circ\text{C}$ 、反応時間 1 時間後の分析結果を Table 9 に示す。

Table 9 Reaction Products of  $\text{NaClO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  (1hr,  $30^\circ\text{C}$ )

Experimental number	1	2	3	
$\text{H}_2\text{SO}_4(18\text{mole/l})\text{cc}$	25	30	15	
(A) $\text{NaClO}_3(\times 10^{-3}\text{mole})$	5.75	5.75	5.75	
Solution	$\text{NaClO}_3(\times 10^{-3}\text{mole})$	0.80	0.56	3.07
	$\text{ClO}_2^-(\times 10^{-3}\text{mole})$	0.0	0.0	0.0
	$\text{Cl}^-(\times 10^{-3}\text{mole})$	0.0	0.0	0.0
Gas	$\text{ClO}_2(\times 10^{-3}\text{mole})$	3.25	3.34	1.71
	$\text{Cl}_2(\times 10^{-3}\text{mole})$	0.086	0.09	0.05
(B) Total Cl	4.22	4.08	4.88	
(A)-(B) = (C) $\text{ClO}_3^-(\times 10^{-3}\text{mole})$	1.53	1.67	0.87	
$\text{ClO}_2/(\text{C})$	2.12	2.00	1.97	
Reaction $\text{ClO}_3^-/(\text{C})$	3.24	3.11	3.08	
Reaction $\text{ClO}_3^-/\text{product ClO}_2$	1.53	1.55	1.56	

$\text{NaClO}_3$  1 モルに対して平均して  $\text{ClO}_2$  は 2 モル、生成  $\text{NaClO}_3$  1 モルに対して  $\text{NaClO}_3$  は 3 モル、 $\text{NaClO}_3$  3 モルに対して  $\text{ClO}_2$  は 2 モル生成され、又  $\text{Cl}_2$  は  $\text{ClO}_2$  に対してはほぼ 2~3% であるからこれを省略して反応式としては次の如く考えられる。  
 $3\text{ClO}_3^- + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ClO}_4^- + 2\text{ClO}_2 \uparrow + 2\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$   
 従つて  $\text{ClO}_3^-$  は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  によつては  $3\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_4^- + 2\text{ClO}_2 \uparrow + \text{O}^{2-}$  の反応が行なわれると考えられる。  
 $\text{ClO}_2$  自体は空気中に 10% 程度存在すると爆発するといわれるもので特に還元性物質が存在する場合には特にその取扱に注意が必要である。

(V. 2 HCl との反応)

所定の濃度にある  $\text{HCl}$  の若干量を  $\text{NaClO}_3$  溶液に添加し発生する気体を  $\text{KI}$  溶液に吸収させて前述の分析法により  $\text{Cl}_2$  及び  $\text{ClO}_2$  を測定する。 $\text{HCl}$  の濃度を 0.59N, 1.49N, 及び 8.19N に変え、これを  $\text{NaClO}_3$  飽和水溶液に添加して温度  $30^\circ\text{C}$  で反応させた結果を Fig. 11 に示す。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  は大略 24N 程度より  $\text{ClO}_2$  ガスの発生が顕著となるが、 $\text{HCl}$  はこれ

よりかなり低濃度に於て  $\text{ClO}_2$  の発生が認められ又  $\text{Cl}_2$  の発生量も  $\text{ClO}_2$  にかかなり近い発生量を示すことが  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と相異なる点である。図から  $\text{HCl}$  の濃度が高くなると  $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$  の比は 1 に近づく。又接触初期に於ける気体発生量が多いのは反応熱の部分的な蓄積による一時的な反応速度の増大によるものである。 $\text{ClO}_2$  は強い酸化性の気体であるから  $\text{ClO}_2$  自体の爆発性は  $\text{Cl}_2$  によつて稀釈されるにしても還元性物質が存在する場合に注意することが必要である。又  $\text{NaClO}_3$  に不純物質として酸性塩化物が存在すれば少量の附着水分により  $\text{HCl}$  の生成が考えられそれによつて上述の分解反応が生起する可能性が存在するから重金属塩化物等の混入に就ては注意が必要である。

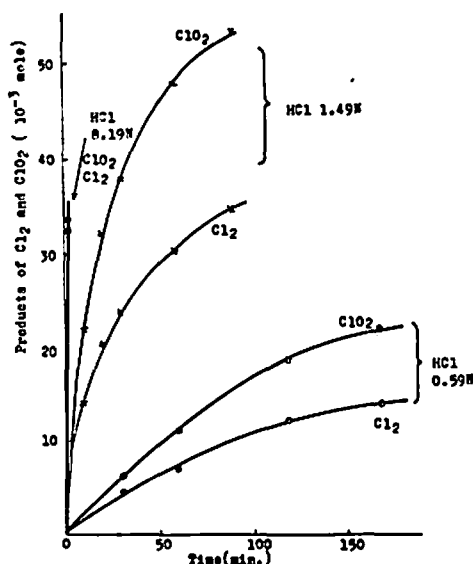


Fig. 11 Reaction of  $\text{NaClO}_3\text{-HCl}$   $\text{NaClO}_3(30^\circ\text{C}$ , saturated solution 20cc)  $\text{HCl}$  10cc, reaction temperature  $30^\circ\text{C}$

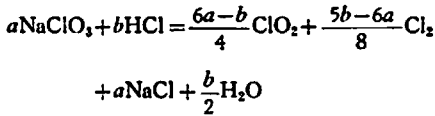
次にこれらの反応式を決定する為に反応前後に於ける物質収支を温度  $30^\circ\text{C}$ 、時間 30 分に於て発生ガス量及び反応溶液を分析した結果を Table 10 に示す。この表から明らかなように、反応前後に於ける全  $\text{Cl}$  の収支は一致することから、反応生成物中に  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  は存在せず生成物としては  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ 、及び  $\text{Cl}^-$  であることが認められる。但し  $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$  の比をとるとこの値は  $\text{HCl}$  及び  $\text{ClO}_3^-$  の量によつて相異なることから  $\text{HCl}$  と  $\text{NaClO}_3$  との反応機構は複雑であつて一定した反応式を求めることは困難である。今反応式を  $a\text{NaClO}_3 + b\text{HCl} \rightarrow m\text{ClO}_2 + n\text{Cl}_2 + p\text{NaCl} + q\text{H}_2\text{O}$  とすれば  $\text{Cl}$  について  $a + b = m + 2n + p$ ,  $\text{Na}$  について  $a = p$ ,  $\text{H}$  について  $b = 2q$ ,  $\text{O}$  について



Table 10 Reaction Products of NaClO<sub>3</sub>-HCl (at 30°C, 30min)

Before Reaction			After Reaction					ClO <sub>2</sub> /Cl <sub>2</sub>
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCl	Total Cl (10 <sup>-3</sup> mole)	ClO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Total Cl	
50.94	43.28	94.22	5.94	3.85	44.95	35.63	94.22	1.54
5.56	23.79	29.35	0.54	0.69	4.80	23.53	30.25	0.78

3a=2m+q となる。これら 4 式より m, n, p, q, の値を a 及び b を以て示すと



で示される。

(VI. 結 論)

以上の実験結果から次の結論が得られる。

(1) NaClO<sub>2</sub>, NaClO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub> の熱分解性はこの順に大きく、分解過程では NaClO<sub>2</sub>→NaClO<sub>3</sub>→NaClO<sub>4</sub>→NaCl に従い夫々安定な生成物を中間では生成し最終的には NaCl に変化する。

(2) NaClO<sub>3</sub> の熱分解反応は温度により 2 段反応を行なう。低温 530°C 附近までは (a) NaClO<sub>3</sub>→NaCl+3O の反応及び生成 O 原子の若干個の未反応 NaClO<sub>3</sub> との NaClO<sub>3</sub>+O→NaClO<sub>4</sub> の連続反応による (b) 4NaClO<sub>3</sub>→3NaClO<sub>4</sub>+NaCl の (a), (b) の 2 つの並列反応であつて NaClO<sub>3</sub> の分解式に於ける mole 数はこの (a), (b) の反応の生起の割合によつて変化するがこの酸素捕捉反応は温度が高くなるに従い大きくなり、極大値を示し 530°C に於ては overall の反応として 2NaClO<sub>3</sub>→NaClO<sub>4</sub>+NaCl+O<sub>2</sub> となる。この反応過程で生成される NaCl は未分解 NaClO<sub>3</sub> の分解を促進する。即ち NaClO<sub>3</sub>→NaCl+3O, NaCl+NaClO<sub>3</sub>→2NaCl+3O, NaClO<sub>3</sub>+O→NaClO<sub>4</sub> の三種の反応の並列反応となる。530°C 以上に於ては生成 NaClO<sub>4</sub>→NaCl+2O<sub>2</sub> の反応となる。従つて初期反応は自触反応となる。

(3) NaClO<sub>3</sub> に対する NaCl の自触媒効果は重量減少法では測定し難いが、化学分析によつてその効果を認めることが出来る。

(4) NaClO<sub>3</sub> の初期反応は自触型の  $\frac{dx}{dt}=kx(1-x)$  に適合し、活性化 Energy は 48.6kcal/mole であり、第二段反応は 1/2 次反応で  $\frac{dx}{dt}=k(1-x)^{1/2}$  に適合し、活性化 Energy は 70.5kcal/mole である。

(5) 有機物の混合系に於ては大多数は NaClO<sub>3</sub> が融解すると共に発火反応に移る傾向を有する。

(6) 硫酸との反応は 3ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>+2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>→ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>+2ClO<sub>2</sub>↑+2HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>+H<sub>2</sub>O の反応に従い、強酸化性の ClO<sub>2</sub> ガスを発生する。

(7) 塩酸との反応は発生ガスの ClO<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> の比は HCl 濃度及び NaClO<sub>3</sub> の量によつて相異し一定の分解方程式を示すことが困難である。

本実験に際し種々御教導を賜つた九州工大吉田教授九州大学中森教授、又種々助言を賜つた保土谷化学の田中次長はじめ研究員各位及び実験を補佐した学生上谷富士夫君に深謝申し上げます。

文 献

- 1) JIS: JK 8208
- 2) Meyer, M. Markowitz: J. phys. chem. 68, 2282 (1964)
- 3) Fajans: Naturwiss, 11, 165 (1923)
- 4) W. M. Latimer: "Oxidation Potential" Prentice hall (1952)
- 5) L. Pauling: 化学結合論 p.81 共立出版 (1963)
- 6) ASTM: NaClO<sub>3</sub>, 5-0610; NaClO<sub>4</sub>, 8-494; NaCl, 5-0628
- 7) H. Copaux: Mellor's "Comprehensive treatises on inorganic and theoretical chemistry, 11, 325

## Reactivity of $\text{NaClO}_3$

H. Osada, K. Kusumoto & K. Mukai

We studied on the reactivity of  $\text{NaClO}_3$  from the view points of the thermal decomposition reaction, and the reactions of  $\text{NaClO}_3$  with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , and some organic compounds.

The thermal decomposition occurs at about  $440^\circ\text{C}$ . At first,  $\text{NaClO}_3$  decomposes into  $\text{NaCl}$  and  $\text{O}$ . This  $\text{O}$  atoms react with undecomposed  $\text{NaClO}_3$ , producing  $\text{NaClO}_4$ . On the other hand,  $\text{NaCl}$  accelerates the decomposition of  $\text{NaClO}_3$ . The reaction equations for this mechanism are as follows;  $\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + 3\text{O}$ ,  $3\text{O} + 3\text{NaClO}_3 = 3\text{NaClO}_4$ , (overall reaction: (a)  $4\text{NaClO}_3 \rightarrow 3\text{NaClO}_4 + \text{NaCl}$ ) and  $\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 \rightarrow 2\text{NaCl} + 3\text{O}$  (overall reaction: (b)  $\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + 3\text{O}$ ). The molar ratio of the reaction (a)/(b) is varied with temperatures, and the maximum value of the ratio is 75/25 at  $520^\circ\text{C}$ . When  $\text{NaClO}_3$  is completely decomposed at  $530^\circ\text{C}$ , the ratio (a)/(b) is 67/33, and overall reaction equation is  $2\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaClO}_4 + \text{NaCl} + \text{O}_2$ . This autocatalytic decomposition reaction of  $\text{NaClO}_3$  has the activation energy of 49kcal. Above  $540^\circ\text{C}$ ,  $\text{NaClO}_4$  which is the decomposition product of  $\text{NaClO}_3$ , decomposes into  $\text{NaCl}$  and  $2\text{O}_2$  according to the one half order reaction, and its activation energy is 70.5kcal.

The catalytic effect of  $\text{NaCl}$  on the decomposition of  $\text{NaClO}_3$  is only detected with the chemical analysis of the reaction products and is not clearly observed from its weight loss.

Ignition reaction of  $\text{NaClO}_3$ -organic compounds occurs at the melting point of  $\text{NaClO}_3$ , and the activation energies were obtained as 30~50 kcal from the measurements of induction periods.

The reaction of  $\text{NaClO}_3$  with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  occurs according to the equation of  $3\text{ClO}_3^- + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ClO}_4^- + 2\text{ClO}_2 \uparrow + 2\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ . But on the reaction of  $\text{NaClO}_3$  with  $\text{HCl}$ , a simple reaction equation is not obtained because the ratio  $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$  is varied with the concentrations of  $\text{HCl}$  and  $\text{NaClO}_3$ .

(Kyushu Institute of Technology, Tobata, Kitakyushu city, JAPAN)