

## 炭酸ナトリウムの過酸化水素付加物の熱分解

永石俊幸, 金田武臣, 小坪彰, 松本勝, 吉永俊一

炭酸ナトリウムの過酸化水素付加物の熱分解機構を明らかにするためにガスクロマトグラフ, 質量分析計や電子顕微鏡などを用いて実験をおこなった結果次のような結論がえられた。

1. 炭酸ナトリウムの過酸化水素付加物の熱分解は 120℃ から始まり, DTA, ガスクロ, 質量分析計の結果から次のように考えられる。 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 \cdots (1)$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \cdots (2)$
2.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の熱分解は分解率に応じて3段階に分けられ, 分解の初期では乱雑な核生成を考慮した一次反応式に, 分解の中期は乱雑な核生成と核の生長とともに核が重なり合うことを考慮した Avrami-Erofeev の式に, 分解の後期はいわゆる終末期の反応式に良く適合した。
3. 水溶液中での  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の分解との比較から  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の熱分解の律速段階は(1)式であると考えられ, 活性化エネルギーとして 27.6kcal/mol をえた。
4. 分解速度をガスビュレットによる方法(篩置法)とガスクロ法(流通法)の2つの方法で求めたが, 活性化エネルギー, 速度定数に差が認められないことから反応熱の影響や分解生成ガスの触媒効果はないようである。

## 1. 序 論

炭酸ナトリウムの過酸化水素付加物(以下  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  と略記)は漂白剤として広く使用されているようであるが, この物質の熱分解機構については Gmelin<sup>1)</sup> や文献<sup>2)</sup> などで論じてあるが, まだ十分に解明されたとはいえない。本研究ではガスクロマトグラフや質量分析計および電子顕微鏡などを利用して  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の熱分解の機構に関して実験をおこなったので, 報告する。

## 2. 実 験

## 2.1 試 料

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  は市販特級の無水炭酸ナトリウムの飽和溶液と市販特級の 15(wt)% の過酸化水素水を同量づつ加えて合成したもので, 樹枝状の結晶である。粒度は 100…300 メッシュのものを使用し, 湿気にはたいしてかなり不安定なので暗室で真空デシケータ中に保存する。

2.2  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の熱変化

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の熱変化を明らかにする為に, 示差熱分析(DTA)や熱天秤(TG)による解析をおこなった。また熱分解で生成する気体についてはガス

クロマトグラフ(GC)や質量分析計などで定性分析し, 固体残渣についてはX線回折によって物質の同定をおこなった。また熱分解過程と速度式の関連性を検討する為に, 透過型の加熱顕微鏡や電子顕微鏡によって加熱時の固体表面の観察をおこなった。

2.3  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の熱分解の速度

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の熱分解の速度はガスビュレットにより発生する気体の容積を測定することにより求める<sup>3)</sup>(以下 GB 法と略記する)。また比較として固定床流通式反応装置<sup>4)</sup>を用いた熱分解ガスクロマトグラフ(以下 GC 法と略記)によって発生する酸素の量を測定することによっても求めた。

2.4 水溶液中の  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の熱分解

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の 0.1 M 溶液をつくり各温度で発生する酸素の量をガスビュレットにより一定時間毎に測定し, 速度定数と活性化エネルギーを求め, 固体の  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の熱分解と水溶液中での分解の比較検討をおこなった。

## 3. 結 果

3.1  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の熱変化

Fig. 1 は昇温時の DTA, TG および発生する酸素量の測定結果である。DTA から  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  は一段階の発熱反応を示し, TG の結果から同時に重量

昭和50年12月6日受取 九州産業大学工学部工業化学教室, 〒813 福岡県福岡市東区松島台 2-327

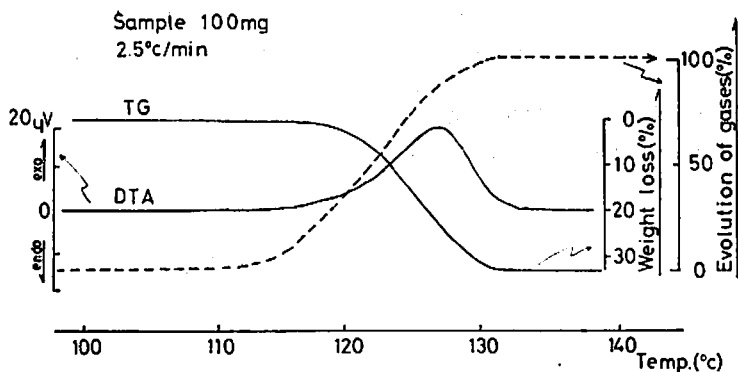


Fig. 1 DTA, TG, and gas Evolution curves of  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$

減少が認められることや GC によって酸素の発生が漸次、著しくなっていくことが認められることなどから、反応式として  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{4}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  が考えられる。これは TG の重量減少率が左記の反応式に従って計算した値 (32.5%) とほとんど一致することや、Fig.2 の X線回折図から 94.3°C において  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の分解が進行するとともに  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のピークが大きくなっていることから

十分に考えられることである。Fig.3 は熱分解炉と質量分析計を直結させて  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の分解生成ガスを同定した結果である。温度的には質量分析計による結果はかなり早く反応を開始しているが、質量分析計の装置上分解雰囲気が高真空 ( $\sim 10^{-3}$  mmHg) になっているためである。これにより酸素分子 ( $m/e=32$ )、酸素原子 ( $m/e=16$ )、水分子 ( $m/e=18$ ) と OH ラジカル ( $m/e=17$ ) や過酸化水素 ( $m/e=34$ )

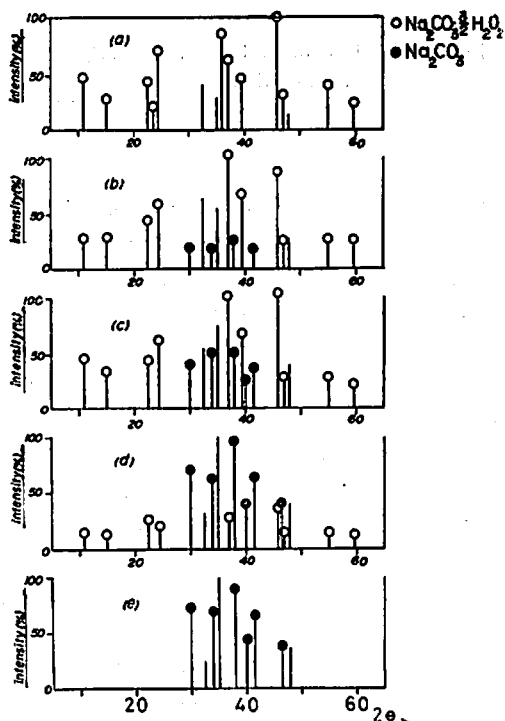


Fig. 2 X-ray patterns of  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  under various decomposition ratio (at 94.3°C)  
 (a)  $X=0$ , (b)  $X=0.239$ , (c)  $X=0.451$   
 (d)  $X=0.774$ , (e)  $X=0.959$

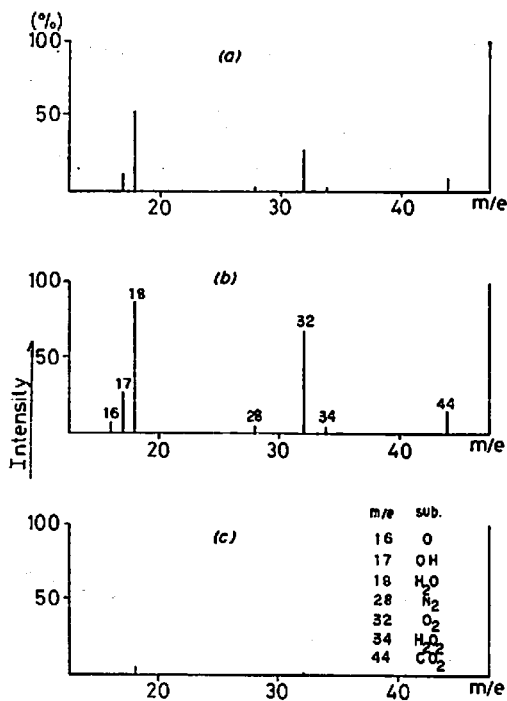


Fig. 3 Mass spectra of  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  at various temperatures under highly-reduced pressure  
 (a)  $t=52^\circ\text{C}$ , (b)  $t=65^\circ\text{C}$ , (c)  $t=73^\circ\text{C}$

—他に  $N_2$  分子 ( $m/e=28$ ),  $CO_2$  分子 ( $m/e=44$ ) が認められる—などが認められることより反応径路として次のようなことが考えられる。すなわち第一段階として  $Na_2CO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O_2 \rightarrow Na_2CO_3 + \frac{1}{2}H_2O_2$  の反応が起こり続いて  $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$  の速い反応が起こ

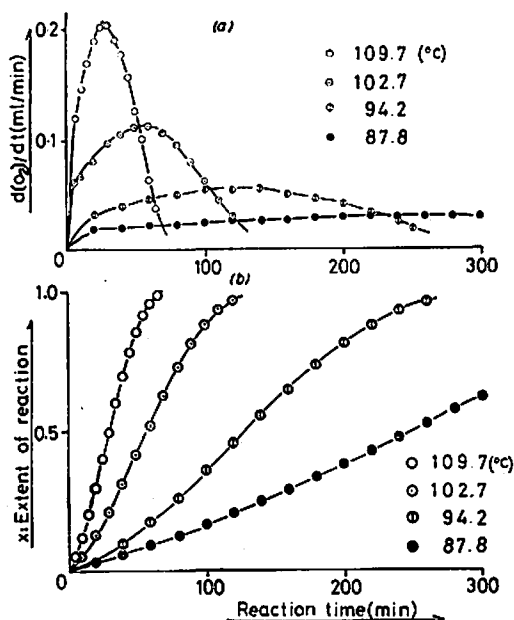


Fig. 4 Decomposition curves of  $Na_2CO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O_2$  at various temperatures measured with gaschromatography (a) rate of evolution of oxygen,  $d(O_2)/dt$ , (b) extent of reaction,  $x$ , vs. time

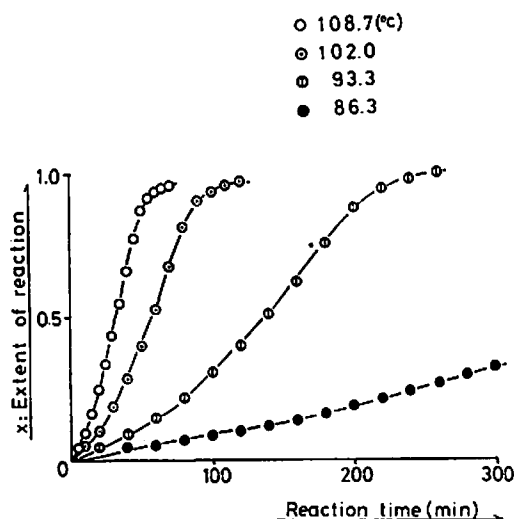


Fig. 5 Decomposition curves of  $Na_2CO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O_2$  at various temperatures measured with gasburette'

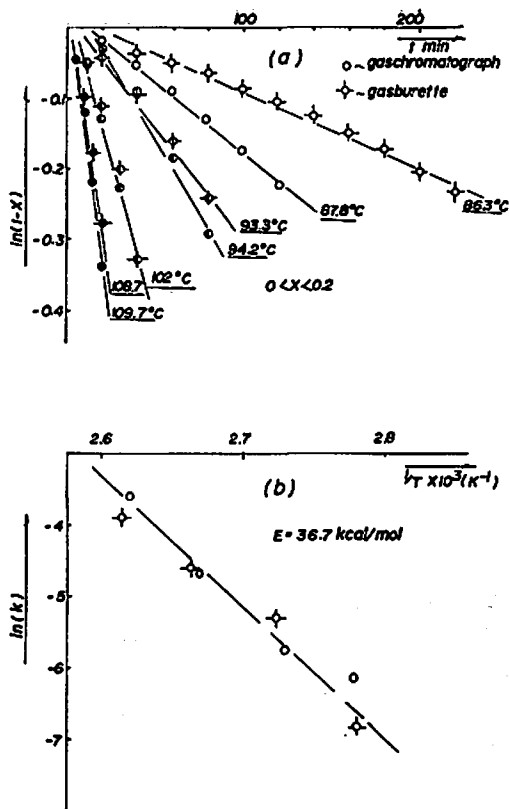


Fig. 6 (a) Plot of  $\ln(1-x)$  vs.  $t$  at early stage of decomposition (b) Arrhenius plot of decomposition

っているようである。DTA では一つの発熱ピークしかあらわれないのは第二段の反応が第一段の反応に比べて非常に速く起こるためと考えられる。

### 3.2 $Na_2CO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O_2$ の熱分解の速度

Fig. 4に GC 法により求めた酸素発生速度の時間的変化とそれを図積分して求めた分解率 ( $Na_2CO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O_2 \rightarrow Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$  にもとづく)の時間変化を示す。Fig. 5は GB 法による分解率と時間の関係である。Fig. 6は分解率が0~20%の間で  $x=1-e^{-kt}$  ( $x$ : 分解率,  $t$ : 時間)を仮定して  $\ln(1-x) \sim t$ のプロットをした結果とアレニウスプロットの結果である。直線性は大体認められ、核生成段階が1次反応式に従っていると考えられる。

Fig. 7は分解率が20~80%の間で Avrami の一般式  $\ln(1-x) = kt^n$ を仮定して  $\ln(-\ln(1-x)) \sim \ln t$ の関係をプロットしたものでGC法, GB法とも直線性はかなり良い。nの値はいずれも2となった。Fig. 8は Fig. 7の結果よりアレニウスプロットしたもので活性化エネルギーとしてGC法, GB法とも27.6

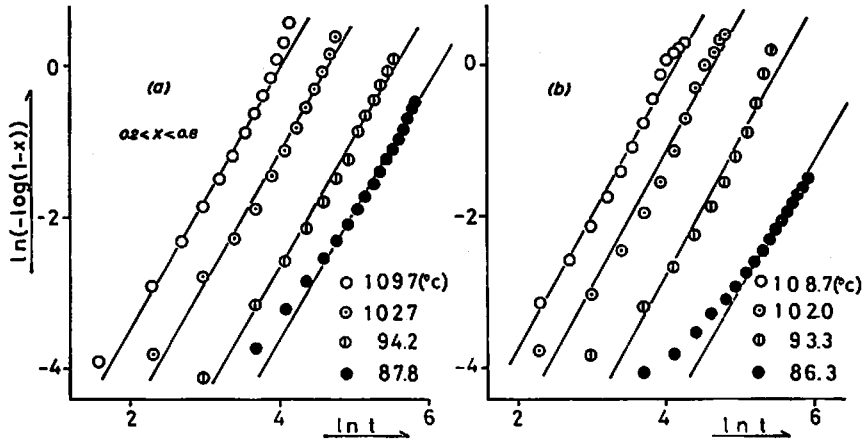


Fig. 7 (a) Avrami-Erofeev's plot (gaschromatograph)  
(b) from gasburette'

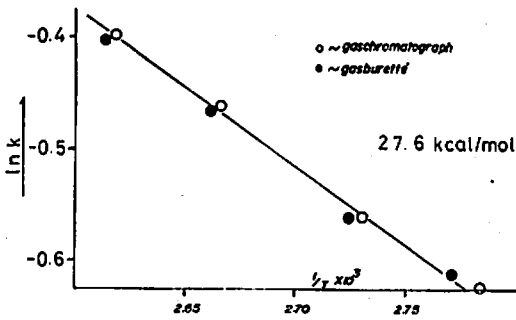


Fig. 8 Arrhenius plot

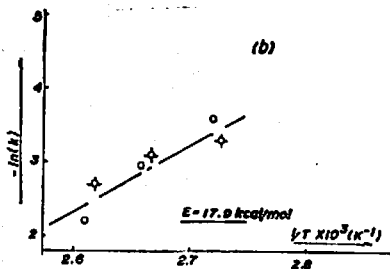
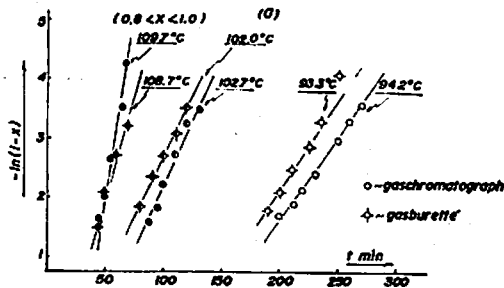


Fig. 9 (a) First order plot of final stage  
(b) Arrhenius plot

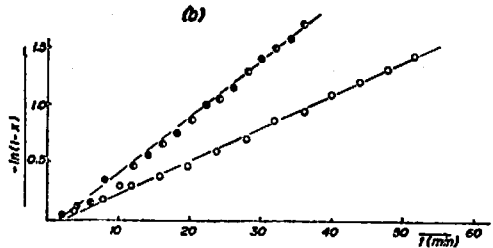
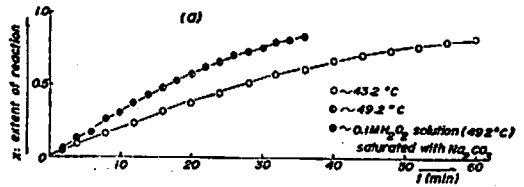


Fig. 10 (a) Decomposition curves of  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  in solution  
(b) first order plot

kcal/mol の値であった。Fig. 9 は分解率が 80~100% の間で  $\ln(1-x) \sim t$  の関係をプロットした結果とアーレニウスプロットの結果を示す。分解率は良く一次の速度式に適合しており、また活性化エネルギーも GC 法, GB 法とも共通で 17.9kcal/mol となった。すなわち, GC 法, GB 法の実験条件の相違にもかかわらず各分解過程ごとに速度型式も、活性化エネルギーも一致する結果をえた。

### 3.3 溶液内での $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ の分解の速度

Fig. 10 は  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の 0.1M 溶液における各温度での分解率から一次反応式によって整理した

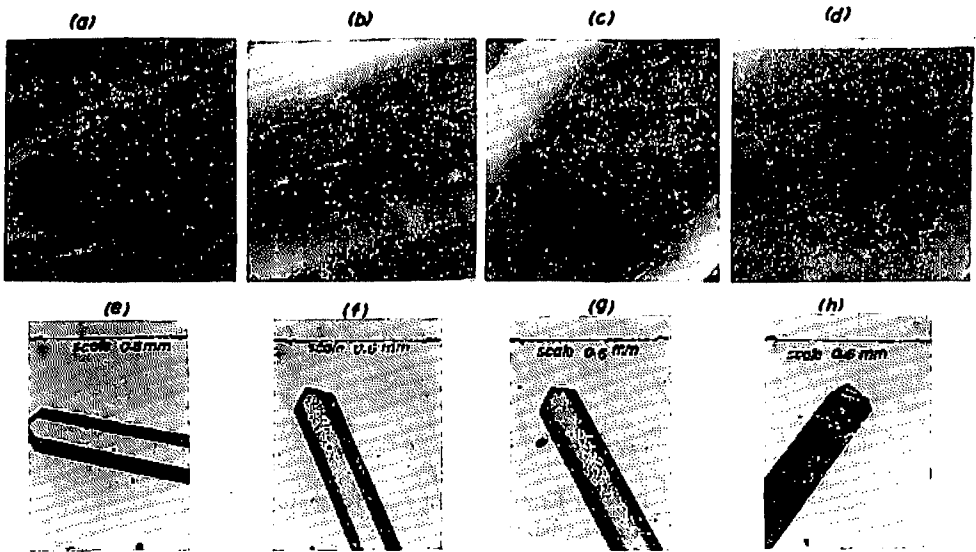


Fig. 11 Upper halves are electron microphotographs ( $\times 3,000$ ) and lower halves, optical microphotographs. (a), (e) at room temp. (b) 115°C, (c) 125°C, (d) 150°C, (f) 76°C, (g) 83°C, (h) 100°C

結果である。活性化エネルギーは 17.8kcal/mol となり固体の熱分解の場合と異っている。しかし炭酸ソーダ飽和溶液中での 0.1M 過酸化水素水の分解過程は  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の 0.1M 溶液の分解過程と一致している。

#### 3.4 分解過程の顕微鏡による観察

Fig. 11 に電子顕微鏡と加熱顕微鏡の撮影結果を示す。試料は小さな単結晶を用いた。加熱顕微鏡から反応の進行とともに黒い粒々（光が通らなかつたことを示す）が沢山現われ、完全に反応した時点では全体が黒くなっている（h 図）。強いていえばランダムな核発生がみられ、核の生長や重なりなど反応界面の様子は定かでない。また電顕ではまず結晶表面にひびが入り、ついでひびが大きくなってついには陥没して空洞になっていくようで、反応の進行とともに酸素や水蒸気が発生する為であろう。

### 4. 考察

#### 4.1 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ の熱変化

3.1の項でのべたように、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  は DTA TG、ガスクロなどの結果からは一段階の反応  $-\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{4}\text{O}_2$  が考えられる。しかしマススペクトルによる  $\text{H}_2\text{O}_2$  の定性結果から次の分解様式が考えられる。 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{4}\text{O}_2$ 。2 段階目の  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解は 1 段階目の分解にくらべてかなり速いため DTA, TG などではみかけ上一段階の反応として

観測されたと考えられる。

#### 4.2 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ の分解機構

3.2の結果から  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の熱分解の過程は 3 段階に分けられる。分解の初期過程 ( $0 < x < 20\%$ ) では一次反応形式に従うことから次のように考えられる<sup>3)</sup>。核生成速度は  $dN/dt = KeNo^k$  ( $N$ : 時刻  $t$  での核の数,  $No$ :  $t=0$  での核の数の数,  $ke, k_1$ : 定数) でいわゆる乱雑な核発生が考えられ、観測時間がある限界時間よりも十分に大きければ核の形状が板状でも球状でも一次反応形式に従うというモデルである。このように核生成が  $dN/dt = keNo^k$  であらわされれば、 $20 < x < 80\%$  の分解の中間段階では核生成が乱雑で核の生長とともに核同志の接触が始まるといういわゆる核の重なりを考慮に入れた Avrami-Evo-feeov の式に従うことが予想されるが結果は  $n=2$  とした、いわゆる板状の核生長を考えた式に一致する。乱雑な核発生というのは Fig. 11 の加熱顕微鏡の結果 (Fig. 11. e, f, g) からある程度考えられるが 2 次元的な核生長過程は電子顕微鏡の結果からも判断できない。活性化エネルギーはこの場合 27.6kcal/mol となり溶液内での反応に対する 17.8kcal/mol (Fig. 10) とは異なっている。溶液内では  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の分解も  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  飽和溶液に  $\text{H}_2\text{O}_2$  を加えた場合も速度は同じであることから、溶液内では  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  はすみやかに  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  にわかれて、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解が律速過程になっていると考えられる。従って、固

体状態の  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の分解の律速過程は 4.1 でのべたように  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  と判断され、活性化エネルギー 27.6kcal/mol は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の結合の強さを表わしていると考えられる。分解の終末期は反応物と生成物の分子容のちがいから核が重なりあってもまだ未反応の部分が各所にとり残されており、その部分が反応するときは一次反応形式に従うことが知られている<sup>9)</sup>。Fig.10 に示すように一次反応式に良く適合している。活性化エネルギーは 17.9kcal/mol で溶液中の場合と同じ結果になった。偶然の一致とも考えられるが、反応の終末時には、反応生成物の水蒸気がかなりそれまでに発生しており、これが凝縮して、いわゆる反応系の中で過酸化水素溶液を形成していると考えれば、溶液内の分解反応と同一となり活性化エネルギーが一致することの説明がつけられる。

最後に、GC 法と GB 法によって分解速度を測定したが、反応速度や活性化エネルギーについてほとんど差が認められないことより、反応熱の影響や反応生成物の触媒効果がないことが判明した。

#### 5. 結論

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の分解様式は： $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ；の 2 段階からなり、溶液内での  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  の分解反応との比較から、第 1 段の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  に分れる反応が律速段階と考えられる。また分解は 3 つの部分に分け

られ、第 1 段は乱雑な核発生モデルに、第 2 段は板状の結晶に対する Avrami-Erofeev の速度式に、最終段階は分解の終末期モデルに一致した。更に GC 法と GB 法の測定方法の違いにもかかわらず同一の速度定数、活性化エネルギーを得たことから、反応熱の影響や反応生成物の触媒効果がないと考えられる。本研究の一部は昭和 50 年度の日本化学会九州支部大会および昭和 50 年度の工業火薬協会秋季研究発表講演会において発表したものである。

終りに研究上の指導や助言を頂いた九州工大の長田教授、原助教授に厚く感謝いたします。また有益な討論をお願いした九州大学の中森教授および中村助手に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) GMELIUS HADBVCH ; NATRIUM HB-65, Eb 2-401 (1973)
- 2) 岡宏；九州大学卒業論文 (1968)
- 3) 小寺明；物理化学実験法 p. 188 (1971) (朝倉書店)
- 4) 中村英嗣, 中村重雄, 中森一誠；工業火薬協会誌 36 27 (1975)
- 5) C. H. Bamford and, C. F. H. Tipper ; Comprehensive Chemical kinetics(Elsevier pub. oorp.) uol 2, p.390 (1969)
- 6) W. E. Garner ; Chemistry of the solid state (Butt'erworths sc. comp.) p.211 (1955)

### Thermal decomposition of addition compound of sodium carbonate with hydrogen peroxide ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ )

T. Nagaishi, T. Kaneda, A. Kotsubo,  
M. Matsumoto and S. Yoshinaga

Thermal decomposition of addition compound of sodium carbonate with hydrogen peroxide was studied by means of DTA, gaschromatograph, mass spectrometer and electron microscope. The following results were obtained.

(1) Thermal decomposition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}_2$  occurred at about 120°C and the reaction scheme was as follows :  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}_2 \cdots (1)$  ;  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \cdots (2)$

(2) It was proposed that the decomposition process was divided into three stages which might correspond to the following steps in the mechanism : (i) at the early

stage, first order law was valid, which showed that nuclei were formed in random manner: (ii) in the later stage, Avrami-Erofeev equation was applied, which showed that nuclei became larger and some of them would begin to touch each other and to cease the growth at the areas of contact: (iii) in the final stage, unimolecular decay law was valid.

(3) The rate determining step of the decomposition seemed to be the reaction (1) compared with the decomposition in solution.

(4) Although two different methods of experiment measuring the decomposition rate were adopted, the difference between them was not observed in the activation energy and the rate constant. Therefore, the effect of both heat of reaction and gaseous decomposition products on the decomposition were not existed.

(Department of Industrial Chemistry of Kyushu Sangyo University, Matsuga-dai Higashi-ku, Fukuoka, Japan)

## 水中発破の記録写真 (口絵)

福 山 郁 生

本州四国連絡橋公団においては、水中発破の諸問題を検討するため、各種の実験をおこない、それに関連したデータを解析し、もって実際の工事を支障なくおこなうことができるかを研究している。

特に水中発破の安全性、水中発破による影響調査などについては \*財団法人総合安全工学研究所に調査委託をうけた。昭和50年2月、3月には、坂出沖において試験発破をおこなった。

この試験発破には、「自揚式作業台-SEP-Self-Elevating-Platform」により穿孔がおこなわれ、爆薬、雷管、起爆方法を色々に変化し、水中衝撃圧、地盤振

動、魚介類の損傷などを測定した。そしてデータの解析により、新しい知見をうるとともに、本工事着工についての具体的な諸問題を検討した。

本号の口絵写真は昭和51年3月28日、坂出市三つ子島附近においておこなったものである。1孔当りの装薬量 20kg、装薬孔数76本、全装薬量 1520kg、超音波遠隔起爆方式により、約500m離れた場所から指令して斉発発破をおこなった。海底は水深5mであり、海底から垂直に5mの深さの孔を削孔した。

東京都中央区銀座 8-5-6 中島ビル  
Tel 03-574-7826