

# 次亜塩素酸ナトリウム-リン酸ナトリウム- 水三成分相平衡状態図

浜野 有弘\*, 木藤 浩司\*\*

次亜塩素酸ナトリウム-リン酸ナトリウム-水三成分相平衡状態図 5℃と10℃で作成した。得られた状態図では飽和溶液と固相を含む溶液を示す点を結んだ共役線は、一点で交わらず固相線上をばらついた。ゆえに複塩は生成せず固溶体が生成したことが判った。生成した固溶体の次亜塩素酸ナトリウムのモル分率は15℃で0.071~0.447, 5℃で0.026~0.6であった。R. N. Bell<sup>6)</sup>は $[(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O})_4\text{NaOCl}]$ の複塩を提案しているが、本実験では確認できなかった。

Kirk-Othmer<sup>5)</sup>によると $[(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O})_n\text{NaOCl}]$ ,  $x=11$ 又は $12$ ,  $n=4\sim7$ で示される固溶体の生成を報告している。本実験の結果から固溶体中の次亜塩素酸ナトリウムのモル分率に計算すると0.125~0.200である。したがって実験で合成した固溶体の方が15℃5℃ともに広範囲に固溶体を生成した。

## 1. 緒 言

次亜塩素酸ナトリウム(以下NaOClと略記)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ている。この水溶液から結晶を取出す試みはいくつかなされている。<sup>1)~3)</sup>いずれもその製法は困難である。すなわち生成した結晶は不安定で、冷蔵所に保存する必要がある。このNaOClを安定化する方法としてリン酸ナトリウム( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )と固溶体<sup>4) 5)</sup> $[(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O})_n\text{NaOCl}]$ ,  $x=11$ 又は $12$ ,  $n=4\sim7$ や複塩<sup>6)</sup> $[(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 11 \cdot \text{H}_2\text{O})_4\text{NaOCl}]$ を生成することが試みられているがその詳細は明確ではない。著者らはその解明のためNaOCl- $\text{Na}_3\text{PO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ 三成分系相平衡状態図を5℃および15℃で作成した。

## 2. 実 験

### 2.1 試料の調製

次亜塩素酸ナトリウム五水和物の結晶の調製はほぼ文献<sup>7)</sup>に従った。30~35wt%のNaOH水溶液に10℃

1993年4月2日受理

\*佐世保工業高等専門学校工業化学科

〒857-11 佐世保市沖新町1-1

TEL 0956-31-3261

現在 〒859-32 佐世保市花高1-1-14

TEL 0956-38-8885

\*\*新日鉄化学㈱

〒104 東京都中央区銀座5-13-16

以下で塩素ガスを吸収させる。ある程度反応を続けると塩化ナトリウムの沈殿が析出するがそのまま反応を続ける。溶液中の有効塩素が20wt%程度になったところで塩化ナトリウムの沈殿を濾過し濾液を-20℃に冷却するとNaOCl $\cdot$ 5H $_2$ Oが析出する。この結晶を5℃まで加熱して濾過する。この結晶を再結晶し0℃以下に保存して用いた。純度は97wt%であった。

リン酸ナトリウムは市販の12水和物の特級試薬を用いた。

### 2.2 分析方法

NaOClの分析はヨウ素滴定で行った。 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ の定量はリン酸イオン( $\text{PO}_4^{3-}$ )の量を吸光光度法により求めることにより行った。すなわち試料に $\text{Na}_2\text{SO}_3$ の10wt%水溶液10mlと濃硫酸1mlを加えたのち100mlに希釈しこれを砂浴で加熱して共存するNaOClをすべて塩素イオンに還元する。その後モリブデン酸ナトリウム=水物25gを10NH $_4$ SO $_4$ 1dlにした溶液10mlと0.15wt%ヒドラジン溶液4mlを加えて全量を100mlとし沸騰水浴中に10分間放置する。冷却後830nmで吸光度を測定し別に作成した検量線より $\text{PO}_4^{3-}$ 量を求めた。

### 2.3 三成分系相平衡状態図の作成

飽和溶液の調製は以下の方法で行った。次亜塩素酸ナトリウム結晶および水の適量を大型試験管に採取し、結晶が完全に溶解するまで攪拌しながら加熱する。こ

Table 1 Equilibrium date for the ternary system NaOCl-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 15°C

Saturated solution		Solution + Solid		Solid phase
$\frac{nA}{nA+nB}$	$\frac{nW}{nA+nB}$	$\frac{nA}{nA+nB}$	$\frac{nW}{nA+nB}$	
0.00	97.6			
0.263	98.7	0.071	13.1	A
0.440	95.7	0.129	16.1	A+B
0.638	89.4	0.143	14.7	"
0.774	76.0	0.195	17.3	"
0.841	64.4	0.163	11.8	"
0.902	50.1	0.230	13.1	"
0.938	39.4	0.233	13.1	"
0.958	29.4	0.257	9.00	"
0.955	15.6	0.447	11.5	B
1.00	9.00			

Unit=mol/mol

nA;the number of mols of NaOCl  
nB;the number of mols of Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  
nW;the number of mols of Water

A:Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O B:NaOCl5H<sub>2</sub>O

の溶液を15℃または5℃の恒温槽に没し結晶を析出させた。上澄液と飽和溶液の附着した固相をそれぞれ採取して分析に供した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 15℃のNaOCl-NaOH-H<sub>2</sub>O 三成分相平衡状態図

三成分系相平衡状態図の表示には長方形座標を用いた。正三角形座標を用いず長方形座標を用いたのは水和物結晶の結晶水の数と縦軸の目盛が一致するので便利でありかつ作図も容易なためである。表1にその結果をまとめた。第一列は飽和溶液中の溶質の中のNaOClのモル分率、第二列は飽和溶液中の溶質1モルに対する水のモル数、第三列は湿った固相中のNaOClのモル分率、第四列は湿った固相中の溶質1モルに対する水のモル数を示す。第五列には、飽和溶液と平衡に存在する固相を示す。Fig. 1はこの三成分相平衡状態図を長方形座標で表わしたものである。横軸は溶質中のNaOClのモル分率、縦軸は溶質1モル当りの水のモル数を表わす。白丸は飽和溶液の組成、黒丸はわずかに溶液の附着した固相の組成を表わす。Fig. 1において白丸と黒丸とを結んだ直線との交点が存在する結晶の組成を表わす。もし複塩を生成するならば延長線は1点で交わらねばならぬ。本実験では1点で交わらず複塩を生成しないことがわかった。従って生成する固相はいずれも固溶体である。固相線上のNaOClのモル分率の巾は0.071~0.447であり、この範囲で固溶体を生成していることが判る。文献<sup>5)</sup>によると

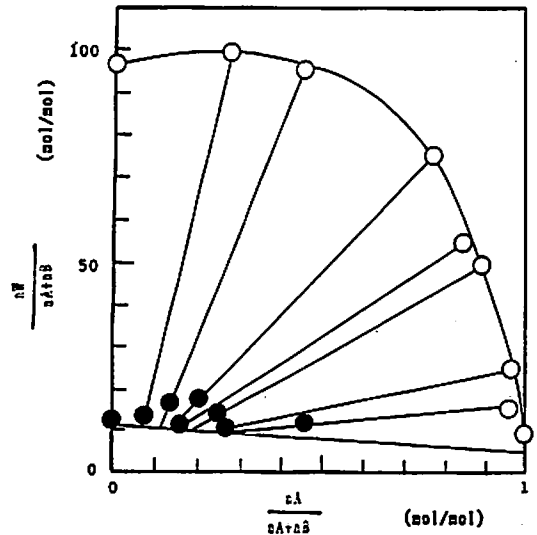


Fig. 1 Phase diagram for the system NaOCl-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 15°C

溶体は [(Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>xH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>NaOCl]<sub>x=11or12, n=4~7</sub>とされている。

x=11又は12, n=4~7のNaOClのモル分率は0.125~2.00となり、本実験より固溶体の生成の巾がせまい。有効塩素で比較すると、文献値4.0wt%(x=11, n=1)となるのに対し本実験値9.62wt%の最高有効塩素を持つ。

#### 3.2 5℃におけるNaOCl-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O三成分系相平衡状態図

Table 2 Equilibrium date for the ternary system NaOCl-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O at 5 °C

Saturated solution		Wet Solid		Solid phase
$\frac{nA}{nA+nB}$	$\frac{nW}{nA+nB}$	$\frac{nA}{nA+nB}$	$\frac{nW}{nA+nB}$	
0.00	122.7			A
0.051	148.2	0.026	17.5	A+B
0.083	146.8	0.050	19.0	"
0.301	149.2	0.082	26.3	"
0.459	143.6	0.102	13.0	"
0.713	102.4	0.158	96.0	"
0.896	59.6	0.229	15.0	"
0.996	14.7	0.300	12.4	"
1.00	11.7			B

Unit = mol/mol

nA: the number of mols of NaOCl

nB: the number of mols of Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

nW: the number of mols of Water

A: Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O B: NaOCl5H<sub>2</sub>O

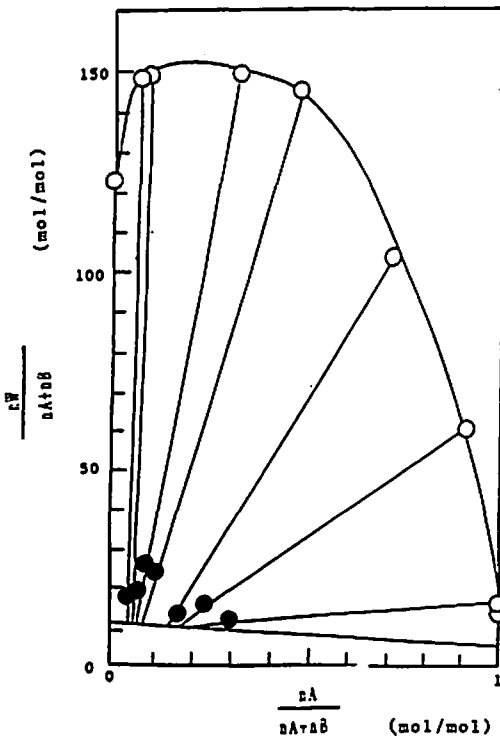


Fig. 2 Phase diagram for the system NaOCl-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O at 5 °C  
nA: the number of mols of NaOCl  
nB: the number of mols of Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  
nW: the number of mols of Water

Table 2 に 5 °C での NaOCl-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O 三成分系相平衡状態図の結果を示す。その結果を長方形座標

を用いて示したのが Fig. 2 である。15 °C の結果と比較すると溶解度は明らかに小さくなり固溶体の生成範囲の NaOCl のモル分率で 0.026 ~ 0.3 と 15 °C の結果よりはるかに小さい。しかしこの値は文献値より大きい。最高有効塩素 5.92 wt% であった。

### 3.3 複塩および固溶体生成の有無

Fig. 1 および Fig. 2 より湿った固相と液相を結んだ直線は一点で交わらず固相線の近くをばらついていく。前述のように複塩ならば一点で交わるのに対して固溶体は固相線 (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O) と NaOCl5H<sub>2</sub>O を結んだ直線の近くをばらつく。本研究の結果では文献のような複塩<sup>6)</sup> は生成しなかった。(Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 11H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>NaOCl また文献の固溶体 [(Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>NaOCl] x=11 又は 12, n=4 ~ 7<sup>5)</sup> より広範囲の組成をもつ固溶体を生成した。Fig. 1 および Fig. 2 より高温の方が生成する固溶体の範囲は広い。15 °C の方が 5 °C で生成した固溶体より最高有効塩素が高いのは飽和溶液の有効塩素が 5 °C のそれより高いためと思われる。固相の有効塩素は析出した母液の有効塩素と密接に関係している。

### 4. 結論

複塩は生成せず文献<sup>6)</sup> よりも広範囲の組成を持つ固溶体を生成した。有効塩素で比較すると 15 °C で 9.62 wt% ~ 1.35 wt%, 5 °C で 5.90 wt% ~ 0.41 wt% の範囲で固溶体を生成した。文献<sup>5)</sup> の固溶体の有効塩素は 2.59 wt% ~ 4.44 wt% (温度の記述がないので通常の生成条件と思われる。) すなわち文献にある複塩は生成せず、文献より広範囲な組成を持つ固溶体を生成した。

- 1) M. Musprat and E. S. Smith, J. Soc. Chem. Eng. 17 1096 (1898)
- 2) M. P. Appleby, J. Chem. Soc, 115, 1106 (1919)
- 3) 浜野有弘, 佐世保高专研究報告, 6号, 139 (1970)
- 4) Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology Vol 3" Interscience Encyclopedia (1949)
- 5) Ibid, 3 rd. ed. Vol 5 (1982) p597
- 6) R. N. Bell, Ind. Eng. Chem, 41, 2901 (1949)
- 7) 日本化学会 "新実験化学講座 8 卷無機化合物の合成 II" 丸善 (1978) p468
- 8) Ibid, Vol 9 (1976) p191

---

### Phase diagrams of $\text{NaOCl}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ternary system

by Ariniro HAMANO\* and Kouji KITO\*\*

Phase diagrams of three component system consisting  $\text{NaOCl}, \text{Na}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$  were made at  $5^\circ\text{C}$  and  $15^\circ\text{C}$  by reditual method. Obtained phase diagrams show a formation of solid solution  $(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})_n \text{NaOCl}$   $n=2.2\sim 14.0$  (at  $15^\circ\text{C}$ ). But none of double salt were recognized at the temperature range of  $5^\circ\text{C}\sim 15^\circ\text{C}$ . Mole fraction of  $\text{NaOCl}$  in solid solution was  $0.071\sim 0.447$  at  $15^\circ\text{C}$  and  $0.026\sim 0.300$  at  $5^\circ\text{C}$ .

These values correspond to available chlorine of  $1.35\sim 9.62\text{wt}\%$  at  $15^\circ\text{C}$  and  $0.41\sim 5.90\text{wt}\%$  at  $5^\circ\text{C}$ .

Our results are very different with the reported values. That is, Bell reported a formation of double salt  $(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O})_4 \text{NaOCl}$  and solid solution which were found out within a narrower range of chlorine content than us.

(\*Department of Industrial Chemistry, Sasebo college of Technology, 1-1 Okisin-cho Sasebo, Nagasaki 857-11, Japan

\*Present address Hanataka 1-1-14, Sasebo Nagasaki 857-11 Japan

\*\*Nippon Steel Chemical Co.Ltd, 5-13-16 Ginza chuo-ku, Tokyo 104, Japan.)