

# “遊離塩素～次亜塩素酸～次亜塩素酸ナトリウム～食塩～水”系の pH 値の研究\*

今川 博, 田中 良枝

## I 緒言

遊離塩素, 次亜塩素酸, 次亜塩素酸ソーダ等を含む食塩溶液の組成と pH の関係を知ることには, クロレート工業その他の食塩電解工業にとり有益であるにもかかわらず発表が見られないので本研究を行った。

## II 研究の要旨

遊離塩素, 次亜塩素酸, 次亜塩素酸イオン, 塩素イオン間の平衡については



の関係がある。今, 食塩の飽和溶液 (NaCl 5.43mol/l 程度) で次亜塩素酸濃度が 0.1mol/l 程度の場合を考えると,  $a_{\text{ClO}^-} \cdot a_{\text{Cl}_2} \approx 3 \cdot 10^{-6}$  である。従って  $a_{\text{ClO}^-}$  又は  $a_{\text{Cl}_2}$  の一方が  $10^{-2}$ mol/l 以上であれば, 他方は  $10^{-4}$ mol/l 以下の小さいものとなり, あまり高精度を要せぬ問題ではその存在を無視出来る。つまり遊離塩素と次亜塩素酸イオンは多くの場合共存せずと考えて差支えないのである。従って遊離塩素, 次亜塩素酸, 次亜塩素酸ソーダ等を含む食塩水の pH を考えるには全系を

系 I, 遊離塩素, 次亜塩素酸を含む食塩溶液

系 II, 次亜塩素酸, 次亜塩素酸ソーダを含む食塩溶液

の二つに分けて考えるのが便である。ある試料液がこの両系のいずれに属するかは, この溶液を亜硫酸法で測定した酸化剤としての当量濃度,  $X$ , 過酸化水素法で求めた酸としての当量濃度,  $Y$ , から

$$X/Y < 2 \dots \dots \text{系 I}, X/Y > 2 \dots \dots \text{系 II} \quad (2)$$

の如く判別出来る。  $X/Y = 2$ , なる場合は次亜塩素酸のみを含む溶液を意味し, ちょうど系 I, II の境目以後に問題となる部分である。このような判別を行い得るのは, 次亜塩素酸は酸化剤として 2 当量, 酸として 1 当量, 次亜塩素酸ソーダは酸化剤として 2 当量, 遊離塩素は酸化剤としても酸としても 2 当量に働く等それぞれ差異があるのを利用したのである。日常きまった作業をして居る場所では取り扱う溶液が上記のどの系に属するかを度々判別する必要はないであろう。われわれは 25°C, 40°C において上記両系の pH を, 成分濃度を種々に変えて測定する一方, pH の理論式を求め両者の一致を検した。

## III pH 理論式の誘導

A. 系 I すなわち, 遊離塩素, 次亜塩素酸を含む食塩溶液の pH 式

この系の平衡は次のように示される。

\* 日本化学会中国四国支部, 九州支部合同常会 (昭和31年9月21日) において講演。



$$a_{\text{HClO}} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} / a_{\text{Cl}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_h \quad (4)$$

$$\text{pH} = \log 1/a_{\text{H}^+} = \log 1/K_h + \log P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2\text{O}} + \log m_{\text{Cl}^-} \cdot \gamma_{\pm \text{NaCl}} + \log C_{\text{HClO}}/C_{\text{Cl}_2} + \log \gamma_{\text{HClO}}/\gamma_{\text{Cl}_2} \quad (5)$$

$K_h$  : 加水分解定数

$P^{\circ}, P$  : 純水, 食塩水の蒸気圧

$m$  : 濃度 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $C$  : 濃度, mol/l

$\gamma_{\pm}$  : 平均活量係数,  $\gamma$  : 活量係数

(5)において  $C_{\text{HClO}}/C_{\text{Cl}_2}$  を用い  $m_{\text{HClO}}/m_{\text{Cl}_2}$  としなかつたのは実用上の便を考えたのであり, 比であるから  $m$  でも  $C$  でも差異は無い。(5)式の各項を逐次計算し  $\text{pH} = P + \log C_{\text{HClO}}/C_{\text{Cl}_2}$  の形にすれば目的を達する。

a.  $\log 1/K_h$ ; Jakowin<sup>1)</sup> の著名な研究を元として計算し第1表を得る。

b.  $P_0/P$ ; 表<sup>2)</sup>から計算し第2表を得る。

第1表  $\log 1/K_h$

温度 °C	$K_h$	$\log 1/K_h$
40	$7 \cdot 10^{-4}$	3.1549
25	$4.5 \cdot 10^{-4}$	3.3468

第2表  $\log P^{\circ}/P$

温度 °C	$C_{\text{NaCl}}$ mol/l	$m_{\text{NaCl}}$ mol/kg $\text{H}_2\text{O}$	$P^{\circ}$ mmHg	$P$ mmHg	$\log P^{\circ}/P$
40	5.43(飽)	6.22	55.4	41.2	0.1286
	3.00	3.23		48.5	0.0578
	1.00	1.03		53.2	0.0176
25	5.42(飽)	6.15	23.8	18.0	0.1213
	3.00	3.20		21.1	0.0523
	1.00	1.02		22.9	0.0168

c.  $\gamma_{\pm \text{NaCl}}$ ; 表<sup>3)</sup>から計算し第3表を得る。

d.  $\gamma_{\text{HClO}}$ ; これについては全く手がかりが無い。止むを得ず近似として, 著者<sup>4)</sup>が食塩溶液の代りに塩素酸ソーダ溶液を用いて 50°C で求めた次亜塩素酸の活量係数の式

第3表 食塩溶液の  $\gamma_{\pm \text{NaCl}}$

温度 °C	$C_{\text{NaCl}}$ mol/l	$m_{\text{NaCl}}$ mol/kg $\text{H}_2\text{O}$	$\gamma_{\pm \text{NaCl}}$	$\log \gamma_{\pm \text{NaCl}}$
40	5.43(飽)	6.22	1.064	0.0270
	3.00	3.23	0.742	$\bar{1}.8704$
	1.00	1.03	0.658	$\bar{1}.8182$
25	5.42(飽)	6.15	1.018	0.0076
	3.00	3.20	0.732	$\bar{1}.8645$
	1.00	1.02	0.655	$\bar{1}.8162$

$$\log \gamma_s/\gamma_0 = 0.049\mu \quad (6)$$

$\gamma_0$ : 純水溶液中の次亜塩素酸の活量係数

$\gamma_s$ : 塩素酸ソーダを含む溶液中の次亜塩素酸の活量係数,  $\mu$ : イオン強度。

を用いることとした。この式で  $\gamma_0=1$  とおけば

$$\log \gamma_s = 0.049\mu \quad (7)$$

を得る。本研究の場合、次亜塩素酸濃度は比較的低いから  $\gamma_0=1$  とすることは差支えない。

(7) 式による  $\log \gamma_s$  を  $\gamma_{HClO}$  として採用し第4表を得る。この場合  $\mu=m$  である。

第4表  $\log \gamma_{HClO}$

40°C			25°C		
$C_{NaCl}$ mol/l	$m_{NaCl}$ mol/kgH <sub>2</sub> O	$\log \gamma_{HClO}$	$C_{NaCl}$ mol/l	$m_{NaCl}$ mol/kgH <sub>2</sub> O	$\log \gamma_{HClO}$
5.43	6.22	0.3047	5.42	6.15	0.3014
3.00	3.23	0.1583	3.00	3.20	0.1568
1.00	1.03	0.0505	1.00	1.02	0.0500

e.  $\gamma_{Cl_2}$ : 塩素が純水および食塩水に溶解して居る場合の活量係数を  $\gamma_s$ ,  $\gamma_0$ , 溶解度を  $S$ ,  $S_0$  とすれば

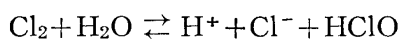
$$\log \gamma_s / \gamma_0 = \log S_0 / S = \beta\mu \quad (8)$$

$\beta$ : 塩素個有の定数,  $\mu$ : イオン強度

の関係がある。溶解塩素の濃度が低い場合には,  $\gamma_0=1$ , とおき得るから

$$\log \gamma_s = \log S_0 / S = \beta\mu \quad (9)$$

となり  $\log \gamma_s$  は純水および食塩水中の塩素溶解度から求まる。この時注意すべきは  $S_0$  の計算で, 純水に溶けた塩素は可成り加水分解して居る点を考慮せねばならぬ。塩素の加水分解は



$$(1-\alpha)C \quad \alpha C \quad \alpha C \quad \alpha C$$

$\alpha$ : 加水分解率,  $C$ : 塩素の全濃度

の如く起り  $\alpha^3 C^2 / (1-\alpha) = K_h$  の関係があるからこれを解いて  $\alpha$  を求め,  $S_0 = (1-\alpha)C$ , とせねばならぬ。第1表に示した  $K_h$  の値を用いて  $\alpha=0.440$  (40°C),  $\alpha=0.332$  (25°C), を得る。又 40°C, 25°C の水に対する塩素溶解度<sup>5)</sup> はそれぞれ, 0.068, 0.0915 mol/l, であるから, (9) に代入すべき  $S_0$  として

$$40^\circ C: S_0 = 0.068(1-0.440) = 0.0380,$$

$$25^\circ C: S_0 = 0.0915(1-0.332) = 0.0612 \text{ mol/l}$$

を得る。食塩溶液中においても塩素の加水分解は起るが軽微であるから無視する。

40°C, 25°C の飽和食塩水中の塩素溶解度<sup>6)</sup> は Bunsen 吸収係数としてそれぞれ 0.225, 0.314 が与えられて居り, これから換算すると,  $S=0.010$  (40°C),  $S=0.014$  mol/l (25°C) を得る。これ等の  $S_0, S$  を用い, 又 40°C および 25°C の飽和食塩水のイオン強度 (この場合  $m$ ) が 6.22, 6.15 (第2表), であることを用いて (9) により  $\beta$  の値を求めると  $\beta=0.1067$  (40°C),  $\beta=0.1042$  (25°C) を得る。この  $\beta$  を用い (9) から  $\log \gamma_{Cl_2}$  を求めれば第5表の如くである。

f. 系Iの pH 式: 第1~5表までの数値を拾って (5) に代入すれば

$$pH = P + \log C_{HClO} / C_{Cl_2} \quad (10)$$

の形の式を得る。定数  $P$  の値は第6表の通りである。表から明らかなように  $P$  は温度に対し

第 5 表  $\log \gamma_{Cl_2}$ 

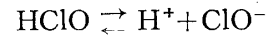
40°C			25°C		
$C_{NaCl}$ mol/l	$m_{NaCl}$ mol/kgH <sub>2</sub> O	$\log \gamma_{Cl_2}$	$C_{NaCl}$ mol/l	$m_{NaCl}$ mol/kgH <sub>2</sub> O	$\log \gamma_{Cl_2}$
5.43	6.22	0.5798	5.42	6.15	0.6407
3.00	3.23	0.3011	3.00	3.20	0.3334
1.00	1.03	0.09602	1.00	1.02	0.1063

第 6 表  $P$  の 値

40°C		25°C	
$C_{NaCl}$ mol/l	$P$	$C_{NaCl}$ mol/l	$P$
5.43	3.83	5.42	3.93
3.00	3.45	3.00	3.59
1.00	2.96	1.00	3.13

比較的鈍感である。

B. 系IIすなわち、次亜塩素酸ソーダ、次亜塩素酸を含む食塩溶液の pH 式  
この系の平衡は下式である。



$$a_{H^+} \cdot a_{ClO^-} / a_{HClO} = K_A \quad (11)$$

$K_A$ : 次亜塩素酸の解離定数

pH 式は次のようになる。

$$pH = \log 1/a_{H^+} = \log 1/K_A + \log \gamma_{ClO^-} - \log \gamma_{HClO} + \log C_{ClO^-} / C_{HClO} \quad (12)$$

a. ( $K_A$ ,  $\log 1/K_A$ :  $K_A$  の値は新しいものが無く古い値もまちまちである。われわれは, Abegg<sup>7)</sup>に従って  $K_A = 3.7 \cdot 10^{-8}$  (17°C), 解離熱  $\Delta H = 3900 \text{ cal}$ . なる値を採用した。解離定数と温度の関係は  $d \ln K_A / dT = \Delta H / RT^2$  で与えられるから, これを積分し, 前記の  $K_A$ ,  $\Delta H$  の値を入れると

$$\log K_A = 5.502 - 850/T \quad (13)$$

なる一般式を得る。

b.  $\gamma_{ClO^-}$ : これについては手がかりが得られないので, 次亜塩素酸ソーダを食塩と同等にみなし, Lewis のイオン強度則の考え方にならって, 溶液中の食塩の平均活量係数を用いることとした。次亜塩素酸ソーダそのものの濃度は食塩濃度に比しはるかに小さいので無視した。

c. 系IIの pH 式: 今までに述べて来たことから計算に必要な数値をまとめれば第7表の如くである。この表の数字を拾って (12) に代入すれば

$$pH = Q + \log C_{ClO^-} / C_{HClO} \quad (14)$$

第 7 表  $\log 1/K_A$ ,  $\log \gamma_{ClO^-}$ ,  $\log \gamma_{HClO}$ 

温度 °C	$C_{NaCl}$ mol/l	$m_{NaCl}$ mol/kgH <sub>2</sub> O	$\log 1/K_A$	$\log \gamma_{ClO^-}$	$\log \gamma_{HClO}$
40	5.43	6.22	7.214	0.0270	0.3047
	3.00	3.23		1.8704	0.1583
	1.00	1.03		1.8182	0.0505
25	5.42	6.15	7.351	0.0076	0.3014
	3.00	3.20		1.8645	0.1568
	1.00	1.02		1.8162	0.0500

の形の式を得る。定数 $Q$ の値は第8表の通りである。第8表から知られるように、 $Q$ の値は温度、食塩濃度の両者に対し著しく鈍感で、これはクロレート槽のpHを考えるのに好都合である。食塩濃度に鈍感なのは(12)中に塩素イオンの項が無いことに起因する。

#### IV 実 験

##### A: 実 験 法

a: 次亜塩素酸溶液の調製：沈降性炭酸カルシウムの懸濁液に塩素を飽和させたものを減圧蒸留して多少の塩素を含む次亜塩素酸溶液を調製し、約半日間、炭酸ガスを含まぬ空気を通じて塩素を追い出した。

b: 次亜塩素酸ソーダ溶液の調製：上記の次亜塩素酸溶液を分析し、ちょうどこれを中和するよりもわずかに過量の純苛性ソーダ溶液を加える。この溶液は安定で比較的保存にたえる。本研究では0.3N程度のものを作った。

c. 実験法：bで調製した次亜塩素酸ソーダ溶液を希望の濃度に調節したものを、40°C又は25°Cの定温槽に入れ、純食塩を、飽和、3N、1Nになるように溶解する。この溶液約100cc.を小型三角フラスコにとり、矢張り定温槽に入れておき、ビューレットを用いて12N塩酸を適量加える。加えた塩酸の量に応じて先ず $\text{NaClO} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{HClO}$ により次亜塩素酸を生成し、尚残って居る次亜塩素酸ソーダとともに系IIを形成する。塩酸の量を更に増加すれば次亜塩素酸ソーダはすべて次亜塩素酸に変わり、この次亜塩素酸は残余の塩酸と反応し、 $\text{HClO} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ の如く塩素を生成する。かくして系Iが出現する。塩酸添加量を色々に変化すれば系I、系IIの中で色々な組成のものを作ることが出来るので、その都度溶液の組成とpHを測定した。pH測定にはBeckman G型を用いた。このpH計附属の硝子電極(290)のナトリウムイオン誤差は、本研究の場合のようにpH値が比較的小さい場合問題にならぬことが添附の表から判明したので、塩類誤差には考慮を払わなかった。

d. 分析法：試料溶液一定量を取り、重曹を加えてpHを調節した後、0.1N亜硫酸溶液の過量を加えて振り、残りの亜硫酸を0.1N沃度溶液で逆適定する。これによって試料液の酸化剤としての当量濃度、 $X$ 、が求まる。別に試料液の一定量を取り、0.1N苛性ソーダ液の過量と5%過酸化水素水10cc.を加えて1時間煮沸後冷却し、残余の苛性ソーダを0.1N塩酸溶液で適定する。これによって試料液の酸としての当量濃度、 $Y$ 、が求まる。

試料液の組成はこの $X, Y$ から次のように計算出来る。 $R = X/Y$ とするとき、 $R < 2$ 、ならば試料液は遊離塩素と次亜塩素酸を含み

$$C_{\text{Cl}_2} = Y - X/2, \quad C_{\text{NaClO}} = X - Y \quad (15)$$

又 $R > 2$ 、ならば溶液は次亜塩素酸ソーダと次亜塩素酸を含み

$$C_{\text{ClO}^-} = X/2 - Y, \quad C_{\text{NaClO}} = Y \quad (16)$$

の関係となる。 $R$ の値の最小限は1であり、これは遊離塩素のみを含む溶液である。又 $R = 2$ 、は次亜塩素酸のみを含む溶液であり、純次亜塩素酸ソーダ溶液では $R = \infty$ である。(15)、(16)のような関係の出来るのはそれぞれの成分が酸化剤としての当量と酸としての当量を異にする

第8表  $Q$  の 値

40°C		25°C	
$C_{\text{NaCl}}$ mol/l	$Q$	$C_{\text{NaCl}}$ mol/l	$Q$
5.43	6.94	5.42	7.06
3.00	6.93	3.00	7.06
1.00	6.98	1.00	7.12

からである。

B. 実験結果：紙面の都合上 40°C の測定の一部だけを示すことにする。25°C の測定は 40°C のものと全く同傾向である。第 9~14 表の通りである。(15), (16) 式から

$$\left. \begin{aligned} C_{\text{HClO}}/C_{\text{Cl}_2} &= (X-Y)/(Y-X/2) = (R-1)/(1-R/2) \\ C_{\text{ClO}^-}/C_{\text{HClO}} &= (X/2-Y)/Y = (R/2-1) \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

となるから、pH 式は

$$R < 2 \quad \text{pH} = P + \log(R-1)/(1-R/2) \quad (18)$$

$$R > 2 \quad \text{pH} = Q + \log(R/2-1) \quad (19)$$

と表わすことが出来る。表には  $X, Y, R$  と pH の関係を示した。食塩飽和の場合、次亜塩素酸ソーダの初濃度を 0.3N にとると塩素発生が烈しく実験が出来ないので、0.1N, 0.05N とした(第 13, 14 表)。各表の pH 計算値と理論値は可成りよく一致して居る。

第 9 表 40°C, 食塩濃度 1N, 次亜塩素酸ソーダ初濃度 0.3N

$X \text{ eq/l} \cdot 10^2$	28.38	27.60	27.20	27.70	27.90	26.90	26.42	21.40	20.82	14.44
$Y \text{ eq/l} \cdot 10^2$	1.56	5.14	8.78	12.30	14.32	14.78	15.72	14.54	15.54	12.08
$R$	18.19	5.370	3.099	2.252	1.948	1.820	1.681	1.472	1.340	1.195
pH (計算)	7.89	7.21	6.72	6.08	4.52	3.92	3.59	3.21	2.97	2.65
pH (測定)	7.93	7.23	6.71	6.03	4.56	3.96	3.63	3.26	3.08	2.66

第 10 表 40°C, 食塩濃度 1N, 次亜塩素酸ソーダ初濃度 0.1N

$X \text{ eq/l} \cdot 10^2$	9.37	9.32	9.44	9.52	9.49	9.17	8.93	8.29	7.80
$Y \text{ eq/l} \cdot 10^2$	0.62	1.65	3.59	4.20	4.71	5.03	5.73	6.17	6.63
$R$	15.11	5.648	2.630	2.267	2.015	1.823	1.558	1.344	1.176
pH (計算)	7.80	7.24	6.48	6.09	4.81	3.93	3.36	2.98	2.59
pH (測定)	7.76	7.23	6.45	6.11	5.12	3.88	3.31	2.95	2.63

第 11 表 40°C, 食塩濃度 3N, 次亜塩素酸ソーダ初濃度 0.3N

$X \text{ eq/l} \cdot 10^2$	27.60	27.40	26.22	26.10	27.10	27.40	24.84	21.30	18.76	13.84
$Y \text{ eq/l} \cdot 10^2$	1.32	4.68	8.08	10.24	12.50	15.20	15.68	14.32	13.62	11.60
$R$	20.91	5.855	3.245	2.549	2.168	1.803	1.584	1.485	1.377	1.193
pH (計算)	7.91	7.22	6.72	6.37	5.85	4.36	3.91	3.73	3.52	3.13
pH (測定)	7.95	7.28	6.75	6.35	5.72	4.31	3.97	3.75	3.51	3.08

第 12 表 40°C, 食塩濃度 3N, 次亜塩素酸ソーダ初濃度 0.1N

$X \text{ eq/l} \cdot 10^2$	9.27	9.27	9.32	9.32	9.17	9.66	8.98	8.54	8.05	7.36
$Y \text{ eq/l} \cdot 10^2$	1.56	3.00	3.91	4.97	5.57	6.07	5.84	6.43	6.65	6.35
$R$	5.942	3.090	2.384	1.875	1.646	1.591	1.538	1.328	1.211	1.159
pH (計算)	7.22	6.67	6.21	4.60	4.01	3.91	3.82	3.44	3.16	3.03
pH (測定)	7.24	6.71	6.24	4.54	3.98	3.90	3.79	3.44	3.22	2.96

第 13 表 40°C, 食塩濃度 5.43N (飽和), 次亜塩素酸ソーダ初濃度 0.1N

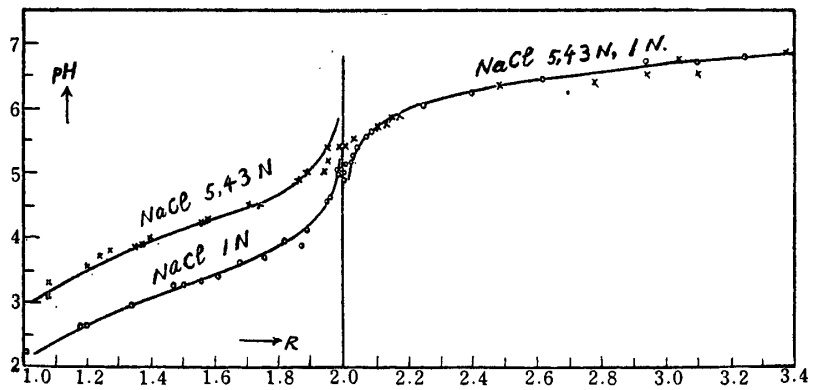
X eq/l·10 <sup>2</sup>	8.15	8.25	8.34	8.01	7.97	7.82	7.12	6.77	6.09	5.30
Y eq/l·10 <sup>2</sup>	0.49	1.42	2.93	3.22	3.74	4.58	5.08	5.40	5.21	4.97
R	16.63	5.810	2.846	2.488	2.131	1.707	1.402	1.254	1.169	1.066
pH (計算)	7.80	7.22	6.57	6.33	5.76	4.52	3.96	3.66	3.44	2.98
pH (測定)	7.71	7.12	6.50	6.39	5.74	4.48	4.02	3.73	3.67	2.99

第 14 表 40°C, 食塩濃度 5.43N (飽和), 次亜塩素酸ソーダ初濃度 0.05N

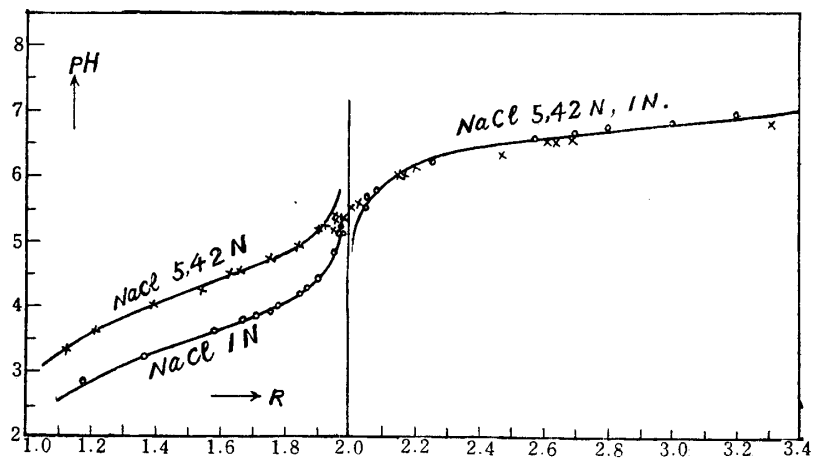
X eq/l·10 <sup>2</sup>	4.53	4.38	4.53	4.48	4.43	4.13	4.09	4.04	3.94
Y eq/l·10 <sup>2</sup>	0.51	1.20	1.63	2.42	2.84	3.01	3.20	3.29	3.49
R	8.882	3.650	2.779	1.851	1.560	1.372	1.278	1.228	1.129
pH (計算)	7.48	6.86	6.53	4.89	4.24	3.90	3.72	3.60	3.30
pH (測定)	7.31	6.79	6.41	4.95	4.18	3.89	3.79	3.62	3.27

V 考 察

(18), (19)式を用いて R と pH の関係を描けば第 1, 2 図の如くであり, 曲線は理論式, 曲線に沿った点は実測値である。R=2 を境として曲線は左右に分かれ, 向かって左側は塩素, 次亜塩素酸の共存する(18)式, 右側は次亜塩素酸, 次亜塩素酸ソーダの共存する(19)式である。(19)式は食塩濃度の影響が極めて少なく, 飽和でも 1N でも位置はほとんど変わらないから飽和の場合だけを示した。(18)式の P 中には食塩濃度の項を含むに反し(19)式中の Q 中にはこれを含みぬからこのように食塩濃度の影響を異にするのである。左右両曲線の接近部すなわち R=



第 1 図 R と pH の関係, 40°C, NaCl 5.43N (飽和), 1N



第 2 図 R と pH の関係, 25°C, NaCl 5.42N (飽和), 1N

2, 附近では, pH 実測値は曲線からはずれ, 理論と実際は一致しない。このような R の幅は, 食塩飽和の曲線では R=1.9~2.1, 食塩 1N の曲線では R=1.97~2.03 の範囲である。計算

は省略するが、このことは、食塩飽和では  $C_{HClO}/C_{Cl_2}$ ,  $C_{HClO}/C_{ClO^-}$  比がそれぞれ 20 以上、食塩 1N ではこれ等の比がそれぞれ 65 以上の範囲では理論式が用いられないとゆうことである。このような食い違いの生じる原因は、最初の仮定すなわち全系を系 I, 系 II の 2 部に分けて考えて差支えぬとの仮定にある。完全な pH 式を作るには (1) 式で次亜塩素酸の電離を考慮しみちびく可きものと考えられる。多少の食い違いは予期したこととして、本研究で得た pH 計算式は充分の実用的価値を持つものと考えられる。すなわち図の右の曲線はクロレート電解槽の pH 範囲を完全に満足して居り、左側は電解苛性ソーダ製造における陽極附近の pH を示して居る。又本研究は測定および理論式誘導の温度が 40°C, 25°C の 2 種だけであるが、すでに述べた主旨によって他の温度の pH 式を求めることは容易である。

## 文 献

- 1) Z. f. Physik. Chem 29 613. 1809
- 2) Landolt Tab. 2B S. 1383
- 3) 電気化学便覧 (昭28) p. 128
- 4) 今川 博 電気化学 20 25 (昭27)
- 5) Abegg. Handbuch der Anorganischen Chemie B IV. T. 2. S. 103
- 6) International. Critical Table Vol. III. p. 237
- 7) Abegg. Handbuch der Anorganischen Chemie B. IV. T. 2. S. 155~156