

## 苛性ソーダと稀薄塩素の反応について

今川 博 岩本 惇

緒言、アルカリの熱溶液に塩素を通じるクロレートの製造法は跡を絶ちクロレートは専ら食塩水の電解で製造せられるがアルカリと塩素の反応其物はクロレート製造用電解槽（クロレートセル）内のすべての反応の根本であるし、又クロレートセルのトラブルの一つとなつている含塩素廃ガスの処理法として最も手近いものはアルカリによる吸収と考えられるので、クロレートセルの研究途上本実験を行つた。もともと塩素とアルカリの反応は上記旧式クロレート製造法のためかなり古くから研究せられて居り、さらに電解法についての F. Foerster の理論の根底として随分詳しく知られているもので特別に新味も無いと言えるのであるが、電解法における槽内状態の種々相を稀薄塩素とアルカリの緩慢な反応によつてうかがう事は興味ある事と思われる、又クロレート電解の工場では塩素を含む多量の水素を発生するが塩素を含むため利用の途が無く、水素爆発の危険のため多量の空気で水素の爆発限界以下に稀釈して放散させている様である、これは往々煙害問題を起すので廃ガスのアルカリ洗滌を考えた所もあるが余り効果がないと言われる、この場合の塩素は桁外れて稀薄であるため、そのまゝの條件を簡単に実験し得ないけれ共数%程度の稀薄塩素の吸収状態を見ておく事は後の参考になると思われる。

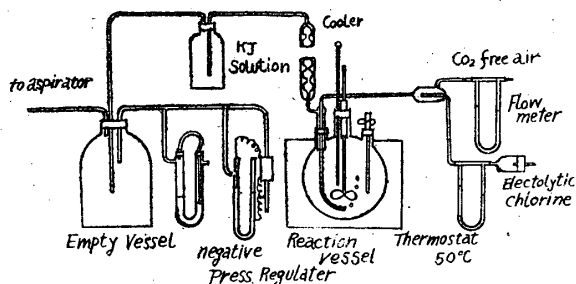
実験法。0.1N 程度の NaOH 溶液を烈しく攪拌しつゝ、空気をもつて稀釈した塩素瓦斯を定速度で通じ適宜の時間を置いて反応物質の分析を行つたもので要点次の如くである。

1、NaOH 溶液 炭酸塩を含ませぬように調製する、化学用純苛性ソーダを 500g/l 程度の濃厚溶液とし炭酸塩を沈澱させた後上澄液を炭酸ガスを含ませぬ水で稀釈する。

2、塩素ガス、約 0.5N 程の塩酸を含む飽和食塩水を白金陽極を用いて電解し発生する塩素を充分水洗する。

3、稀釈用空気、長いソーダライム管を通して炭酸瓦斯を除去する。

4、実験装置、大要を第 1 図に示す、反応容器は 1 立三口コルベンで気密攪拌器、温度計、



第 1 図

ガス送入排出管、試料採取管を具える、気密攪拌機は水銀を用い得ず又一般に封液を用いるものは高速回転ができないので注射筒を利用した、流量計は普通の U 字管式のもので封液は水を用いた、塩素の流量計は細孔の径が小さく塞り易いのでガスを充分乾燥し更にガラス濾過器で濾過した、ガスの流通は末端からの吸引による、塩素の流量は電解電流で調節できるが吸引力が変れば矢張変る、空気において特に烈しい、このため精粗 2 段の自動調節を行つた、前者は水柱 2 mm、後者は水銀柱 1 mm 程度の調節をなし得た。

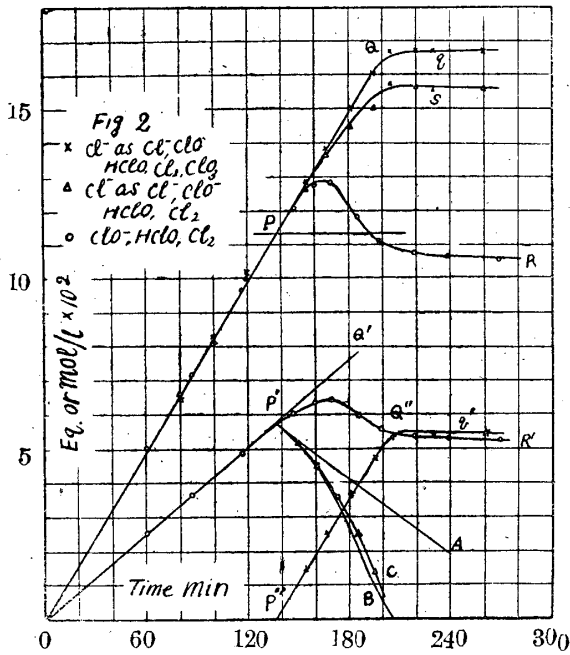
5、分析法、(a) 全塩素 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{Cl}_2$ )、硫酸第一鉄溶液と熱して還元しボルハード法で定量。

(b) 活性塩素 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{Cl}_2$ )、亜硫酸を用いて還元しボルハード法で定量。

(c) 酸化力 ( $\text{ClO}^-$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{Cl}_2$  の酸化力)、亜硫酸法 (d)  $\text{HClO}$ 、過酸化水素法、試料に 5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液の過剰を加えて少時煮沸し生成する塩酸をアルカリで定量。

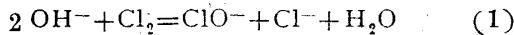
実験結果、代表的なもの二つを図示する、第 2 図は上記 a. b. c. の分析のみ行つたもの、第 3 図は c. d. と塩素逸散を測定したものである。

説明と考察、まず第 2 図につき述べる、これは 0.1126 N の NaOH 1 立中に 2% の稀釈塩素を純塩素として 10cc/min の割合で通したものである、実測からは 9.8 cc. の割合となつている、P 点を通る水平線はアルカリ濃度を示すも

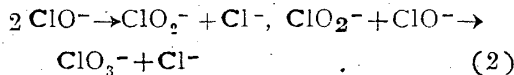


第2図

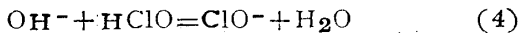
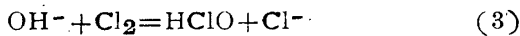
ので水平線以下では遊離アルカリが存在する。この部分即ちOP間で酸化力、活性塩素、全塩素が全一線上に来る事は



の反応が他のあらゆる反応に対して格段に速かな事を示している、例へばP、Dolchによるとアルカリ性次亜塩素酸塩の溶液中で



があり又酸素を放出する $\text{ClO}^-$ の単なる分解も考えられるがこれらは實際上問題にならない事を示している、特に興味ある事はP点即遊離アルカリの全部が消耗しつくされる迄後に述べるFoersterのクロレート生成反応が殆ど無いと考えられる事であつて塩素の反応を

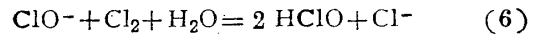


と2段に考えるならば連続的な塩素導入の下では連続的に $\text{HClO}$ が出来ることになり(8)反応が多少起つてもよさそうに思えるがP点附近の小さい $\text{OH}^-$ 濃度と大きい $\text{ClO}^-$ 濃度の下においても(4)反応は圧倒的に速かなことを示している、これは結局

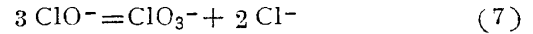


の速かな確立を意味するものと思われる

次に水平線以上の部分では遊離アルカリは最早存在せず塩素は専ら

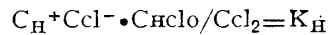


により吸収される経過を示している、然しこの部分では全塩素、活性塩素、酸化力はそれぞれ少しづつ分離し始める、酸化力の減少は



によつてハイポ塩素の1/3が $\text{ClO}_3^-$ に変化するため活性塩素の減少もこれによるが活性塩素と呼ぶ中には $\text{Cl}^-$ を含めているのでその減少額は酸化力減少の1/6となり余り明瞭でない、さてPQの範囲にある塩素はその形如何を問わず遊離状のもので実際的にはすべて次亜塩素酸と考えてよい、即 $\text{HClO}_3$ は相当強い酸であるから $\text{ClO}^-$ の共存する限りは遊離状となり得ず又遊離塩素は(6)反応が多少の時間を要する意味では存在し得ても結局は(6)によつて $\text{HClO}$ に変ると考えてよい。然しながら(6)の平衡 $\text{C}^2\text{HClO} \cdot \text{C}^2\text{Cl}^- / \text{C}^2\text{ClO}^- \cdot \text{C}^2\text{Cl}_2 = K_6$  C:濃度

から $\text{C}^2\text{ClO}^-$ が非常に少くなれば $\text{Cl}_2$ の存在は充分考え得られる様になり、Qに近い所では幾分の $\text{Cl}_2$ を考えねばならぬ。 $K_6$ は(5)の解離恒数 $K_A$ と塩素の加水分解恒数即



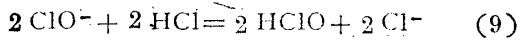
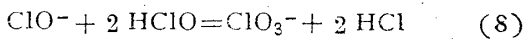
から $K_6 = K_\text{H} / K_A$ となるが $50^\circ\text{C}$ の $K_A$ は $7.38 \cdot 10^{-8}$ と算出され又 $50^\circ\text{C}$ の $K_\text{H}$ はJakowkinの測定で $0.85 \cdot 10^{-3}$ と与えられているから $K_6 = 10^4$ 程度である。従つて $\text{C}^2\text{ClO}^-$ がかなり少くならぬ限り $\text{C}^2\text{Cl}_2$ は小さい。OP'R'はOPR線の1/2をとつたもので $\text{ClO}^-$ 、 $\text{HClO}$ の分子濃度に相当する、又P''Q''線はPQ線を下に移したもので上述の如く $\text{HClO}$ の濃度を表わすものであるからOP'R'とP''Q''の差は $\text{ClO}^-$ 濃度を示すことになる、これがOP'Bであつて、塩素の導入開始以後の $\text{ClO}^-$ の消長を示すものである。

(6)反応は1モルの $\text{ClO}^-$ が消失し2モルの $\text{HClO}$ を生じる反応であるから $\text{ClO}^-$ 消失の原因が(6)だけであれば塩素吸収がOPQに従つて略直線的に進むに対応してOP'はP'Q'と進まねばならぬ、従つてOP'Q'からP''Q''を差し引いたものは(6)のみによる $\text{ClO}^-$ の減少を示すはずでこれはP'Aである、

実際に $\text{ClO}^-$ がたどる曲線P'BとP'Aの差額は(6)以外の原因で消失した $\text{ClO}^-$ に相当する、 $\text{ClO}^-$ に関する反応としてOP部で考えた反応は非常におそく問題にならぬこと上述の通り

である、又この過程中塩素の稀釈に用いた多量の空気によつて次亜塩素酸の一部が揮散するがこれはあくまで次亜塩素酸としての消失であつてこのために  $\text{ClO}^-$  の消失を招くことはない、然も次亜塩素酸は  $\text{OP}'\text{Q}'$  にも  $\text{P}'\text{Q}''$  にも共通しているから  $\text{P}'\text{B}$  に対しては無関係である。

次に  $q$  線と  $s$  線の差を見ると之は略  $\text{P}'\text{A}$  と  $\text{P}'\text{B}$  の差  $1/3$  と成つておりハイポクロライトが活性酸素無損失にクロレートに変る場合の一般的な関係即 (7) が相当精確に満足されている。即  $\text{ClO}^-$  の減少は (7) によると考えてよいであろう。所で (7) 反応の経路としては Foerster<sup>2</sup> の理論がある、これは周知のもので述べるまでも無いのであるが



の2段の反応が起り律則段階は (8) であつてその速度は

$$-d\text{C}_{\text{ClO}^-}/dt = K\text{C}_{\text{ClO}^-} \cdot \text{C}_{\text{HClO}}^2 \quad (10)$$

であるとする、又 (8) で消失した  $\text{HClO}$  は (9) で速かに再成されるからこの物の濃度を反応中一定とみなし得て反応は  $\text{ClO}^-$  についての一次反応となると言うのである、今この理論に従つて見ると  $\text{ClO}^-$  の消失は (6) (8) (9) で起ることとなり、特に (6) 反応は  $\text{P}''\text{Q}''$  の直線の上昇が示すように一定速度の塩素供給下では一定であるから  $\text{ClO}^-$  の消失速度は

$$-d\text{C}_{\text{ClO}^-}/dt = K\text{C}_{\text{ClO}^-} \cdot \text{C}_{\text{HClO}} + C$$

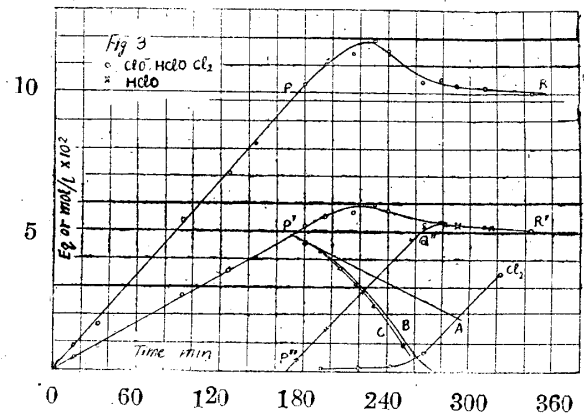
となる、 $C$  は  $\text{HClO}$  の増加率即  $\text{P}''\text{Q}''$  線の傾斜の  $1/2$  である、今  $\text{P}$  点を時間の起点とすれば  $t$  時の  $\text{HClO}$  は  $2\text{C}t$ 、又 (6) で消えた  $\text{ClO}^-$  は  $\text{C}t$  となるから (8) で消える  $\text{ClO}^-$  を  $x$  としてこれらを上式に代入すれば

$$-dx/dt = 4\text{C}^2k(a-x-\text{C}t)^2$$

を得る、これは積分できない式であるが  $a$ 、 $c$  は実験条件で決まつており、 $k$  は別の測定から  $1020 \text{ mol/l}\cdot\text{h}$  と知れているから近似的に Lungekutta の方法で  $x$  を求めて画けば図の  $\text{P}'\text{C}$  を得る、 $\text{P}'\text{C}$  と  $\text{P}'\text{B}$  は甚だ相近く実験誤差を考慮すれば、反応は全体として Foerster の理論通りに進行したことになる。アルカリ中に塩素を通じてクロレートを生ずる場合塩素の少しの過剰が促進作用を示すとの古い説があつた、Lunge はこれについて実験を行い塩素過剰は有害無益

との結果を得ている、又 Foerster はすべてを  $\text{ClO}^-$  と  $\text{HClO}$  の反応として結論を与えたのであるがこれによれば塩素過剰とは (6) による  $\text{HClO}$  の生成にすぎない、然しながらアルカリとハロゲンからハロゲン酸塩を生ずる反応一般の立場から考えると A. Scrabal<sup>3</sup> も述べているように反応は非常に複雑であつて Foerster の反応経路は単にその一つの場合と言うにすぎない、本実験のように連続的に純アルカリから遊離塩素の存在に至るまでこまかくたどつて行く場合多少の食いちがいが或は見うけられるかと思へたのであるが実験精度の範囲では何等の矛盾もなく少く共主反応は (8) (9) でこれが絶対優勢である、クロレートセルにおいても  $\text{ClO}^-$ 、 $\text{HClO}$  の廣い比率にわたつて (6) (8) (9) が支障なく進むものと考えてよいであろう。

次に第3図は第2図のものと類似であるから説明を省略するがこの中で  $\text{Cl}_2$  と記した曲線は



第 3 図

瘴ガスの通路に挿んだ沃度加里液中に遊離された沃素の量から逃散塩素量を求めたものである、この  $\text{KI}$  溶液は遊離アルカリの存在する間はほとんど着色を示さない、空気にさらした古い  $\text{KI}$  溶液の示す黄色の程度であるが遊離アルカリの消失後除々に着色を示し  $\text{Q}$  点の少し手前から急速に褐色を呈し始める。反応器を出るガスは大部分の塩素を吸収された非常に稀薄なものであるからこの中の塩素がすべて  $\text{KI}$  で吸収されたとわ考え得ないが 2% 程度の稀薄塩素が遊離アルカリによつて沃度加里液を着色せぬ程度に吸収されること及び (6) 反応が遊離アルカリに及ばぬが相当の吸収力をもつ事判る、

これに用いたアルカリは0.0972N、塩素供給量は毎分7c.c.、空気は350c.c.であつたが実際には塩素6.8c.c.の割合となつている、これは流量計の誤差とも考えられるが、この程度に微量の塩素は沃度加里液を通過することも考えられるから塩素逃散であるかも知れぬ。ガスの吸収は拡散が重要な因子となるから液の攪拌が相当影響をもつはずである、本実験では細分された気泡がしばらく液中を旋回するような烈しいものであつた。

次に逃散塩素と考へているものゝ中にはHClOの揮散分も含まれるはずであるがこれは余り大きいものでない、液中のHClOの示す蒸気圧をPとし空気はこれをもつて飽和されるものとするHClOの揮散モル数は

$$dm \doteq PdV/760 \times 22.4$$

で与えられる、但、m、Vは夫々HClOモル数と通過空気量である、実験中HClO濃度は絶えず変化するが塩素供給率をCとする時t時の濃度が2ctとなることは前記した、又空気通過は定速度故単位時間のそれをV<sub>0</sub>とすればdV = V<sub>0</sub>dt、次に蒸気圧は濃度に比例するとして50°CのHClO蒸気圧と濃度の関係からPm・m ≐ 4.5 CHl<sub>0</sub>の関係がある。これらを代入してdmを積分すれば

$$m \doteq 2.25/760 \times 22.4 \cdot 2Ct \cdot V_0t \\ = 1.32 \cdot 10^{-4} \cdot Ct \cdot V_0t$$

但、Ct、V<sub>0</sub>tはt時に於けるCHl<sub>0</sub>とVとなる、本実験P''Q''間の空気量 ≐ 40l、Q''におけるCHl<sub>0</sub> ≐ 5.3・10<sup>-2</sup>を用いてHClOの揮散量は略5.4・10<sup>-4</sup>当量の塩素に相当する、これは塩素の逃散量と考へた0.013当量に比すれば非常に小さい、逃散したのは殆ど塩素であると見てよい。

次に本実験の結果からクロレートセルに対して概略の考察を行つて見ると溶液内部において

の塩素とアルカリの反応はその速度において又収率において満足すべきものであり、HClOとClO<sup>-</sup>の廣い範囲についてFoersterの理論に従う、従つてクロレートセルの問題として重要なのはこれら溶液反応其物と言うよりも陽極—溶液間の塩素拡散層の問題、陽極におけるClO<sup>-</sup>の放電と陰極におけるこのものの還元、等であつて、その他に有害な副反応としてHClOとCl<sup>-</sup>による塩素の発生等であろう、これらは電流密度、電流濃度等の調整である程度迄改良し得るはずであり、又ClO<sup>-</sup>の陰極還元を重クロム酸塩の添加でかなり防止できることは周知のことであるが、より根本的には電解槽の構造の問題に帰着すると思へる。

### 結語

主としてクロレートセル内の諸経過をうかがうため、アルカリと稀薄塩素の一連の反応につき実験を行つた、これによると溶液内部での必要な反応は反応其物としては充分満足に進行する、Foersterの理論はClO<sup>-</sup>とHClOの廣い範囲でよく適合する、このような点から考へてクロレートセルの問題は溶液内部の主反応と言うよりも有害な副反応の防止と言う点にあり、これは結局は電解槽の構造の問題に帰着するようと思われる、この研究は文部省科学研究費による研究の一部である。

### 文献

1. F. Foerster & P. Dolch  
Chem. Ztg 41 10 1917
2. F. Foerster  
J. Pr. chem 63 141 1901
3. A. Scrabal  
Z. F. Elekt. chem. 40 232 1934
4. 今川博  
電化 18 382 1950

## ポーラログラフによる有機化合物の研究 絶対定量法の検討\*

吉野 隆 ・ 能見 美明

### 緒言

ポーラログラフ法における拡散電流に関する

イルコヴィチ式

$$id = 605nD^{1/2}Cm^{2/3}t^{1/6} \quad (1)$$