

# HClO, NaClO, NaClO<sub>3</sub>, NaClの混合水溶液よりの 塩素の逸散

横 山 辰 雄  
西 部 慶 一

On the Escape of Chlorine from Mixed Aqueous Solution of HClO,  
NaClO, NaClO<sub>3</sub>, and NaCl.

Tatsuo YOKOYAMA  
Keiichi NISHIBE

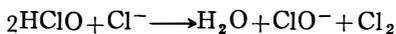
Air bubbles were sent through mixed aqueous solutions whose composition resembled that of the bath of chlorate cell, and the amounts of chlorine carried out by the bubbles were determined.

The relation between the above-mentioned escape of chlorine and the escape of chlorine from chlorate cell was discussed.

## 緒 言

クロレート槽よりの塩素逸散は広義の揮発としてよいと筆者は考えるが、もしそれが正しいならば電解をせずにクロレート槽浴中に空気泡（電解によって発生する水素及び酸素の気泡と同量の空気泡）を送つても電解時と同程度の塩素逸散があるべきである。（クロレート槽よりの塩素逸散については特殊の電解反応による特殊のCl<sub>2</sub>のみが逸散するとの説もあるのである。）

また筆者は浴よりCl<sub>2</sub>を奪えば



によりそれが補われるとしてよいと考える。

上記の考えの当否を検するために実験した。

## 実 験 の 概 要

HClOとNaClOとNaClの混合水溶液を製して壺に入れ一定速度で空気泡を液中に送り、液から出て来た空気泡をNaOH水溶液中に通じて空気泡に含まれる塩素を吸収させる。1時間後にこの塩素吸収器を取換えて更に1時間空気を通じ再度塩素吸収器を取換える。更に1時間空気を通じて実験を終る。

上記の塩素を吸収したNaOH水溶液を分析して各1時間の間に空気に含まれて逸散した塩素を定量する。一方、塩素吸収器交換の都度それと同時に壺中の液から試料を採つて分析する。

混合水溶液の調製の要点は次の如し。即ち濃度既知のNaOH水溶液の或量にそのNaOHの全量と反応するには不足だけのCl<sub>2</sub>を通じてNaOH, NaCl, NaClOの混合水溶液を製し、これにそのNaOHの全量及びNaClOの一部と反応するだけのHClを加える。斯くしてNaCl, NaClO, HClOの混合水溶液を得る。（この時若干のNaClを追加した。）以上の如くしてクロレート槽の浴組成に近い組成の液を得た。

分析法は次の如くである。上記混合水溶液についてはNaClOとHClOの含量をチオ硫酸塩法で、HClOを過酸化水素法で定量する。塩素を吸収した液についてはチオ硫酸塩法でNaClOを定量した。後者のNaClOはCl<sub>2</sub>の吸収で生じたものとHClOの吸収で生じたものとある。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法を併用して両者の各々を定量しようとしたが、うまく行かなかつたので塩素吸収液の分析はチオ硫酸塩法の適用のみに止めた。

### 実 験 結 果

20.8°Cにおける実験の結果が次の如くである。(NaCl 100g/l)

(表1) 実験 1

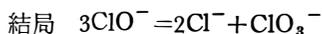
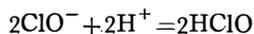
実験開始よりの 経過時間 (min)	空気送入力 (l)	液相成		塩素逸散 (0.1Nチオ硫酸塩ml数)
		C <sub>HClO</sub> (10 <sup>-2</sup> mole/l)	C <sub>ClO<sup>-</sup></sub> (10 <sup>-2</sup> mole/l)	
0	0	6.89	4.31	
60	2.73	6.83	2.35	1.1
8 min中断				
68				
128	5.45	6.76	1.30	2.2
8 min中断				
136				
196	8.20	6.63	0.79	3.4

(表2) 実験 2

実験開始よりの 経過時間 (min)	空気送入力 (l)	液組成		塩素逸散 (0.1Nチオ硫酸塩ml数)
		C <sub>HClO</sub> (10 <sup>-2</sup> mole/l)	C <sub>ClO<sup>-</sup></sub> (10 <sup>-2</sup> mole/l)	
0	0	5.79	5.65	
60	5.05	5.72	3.54	1.2
7 min中断				
67				
127	9.81	5.55	2.45	1.8
7 min中断				
134				
194	14.65	5.49	1.61	2.4

### 考 察

(1) HClOとNaClOの混合水溶液ではFoerster以来の通説として



$$d\text{C}_{\text{ClO}^-}/dt = K\text{C}_{\text{HClO}}^2\text{C}_{\text{Cl}^-}$$

とされる。(C<sub>HClO</sub>は一定)

C<sub>HClO</sub> = Const. = C°<sub>HClO</sub> と記して上式を解けば

$$\left. \begin{aligned} \ln C_{\text{ClO}^-} &= -KC^{\circ}_{\text{HClO}} t + \ln C^{\circ}_{\text{ClO}^-} \\ \log C_{\text{ClO}^-} &= -KC^{\circ}_{\text{HClO}} t / 2.30 + \log C^{\circ}_{\text{ClO}^-} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

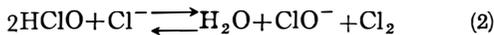
この式は今の実験結果に大体当筋る。即ち実験結果につき  $\log C_{\text{ClO}^-}$  と  $t$  とをプロットすると大体直線となる。今の実験は空気泡を送つたため  $C_{\text{HClO}}$  が時につれ少し減るが、それは僅かだから  $C_{\text{HClO}}$  はほぼ一定と見てよく、従つて上式が当筋ると解される。

実験結果につき、 $C_{\text{HClO}}$  の平均値を以て  $C^{\circ}_{\text{HClO}}$  と見なし、直線の傾斜から  $K$  を算出すると、2 実験で少し異なるが平均して  $K=1.9$  となる。この値は Sand<sup>1)</sup> ( $20^{\circ}\text{C}$  で 0.27) や Knibbs 及び Palfreeman の値を  $20^{\circ}\text{C}$  に補外したものよりかなり大である。併し現在の場合是最初から  $C_{\text{NaCl}}$  がかなり大であるので斯くなるのが当然と思われる。

要するに液組成の変化が(1)式にはほぼ従うのは事実であり、Foerster式ではほぼ説明できる。

(2) 次に逸散するものを総て  $\text{Cl}_2$  と仮定し、空気泡は液の  $\text{Cl}_2$  圧  $P_{\text{Cl}_2}$  で飽和されたものとする。

液中には



なる平衡があると考えられるので、

$$P_{\text{Cl}_2} = k_1 C_{\text{HClO}}^2 C_{\text{Cl}^-} / C_{\text{ClO}^-} \quad (3)$$

と思われる。

今の場合  $C_{\text{HClO}} = \text{Const.}$  であり、 $\text{Cl}^-$  は反応の進行に伴い増すのだが最初から充分濃厚に  $\text{Cl}^-$  を存在させておけば  $C_{\text{Cl}^-} = \text{Const.}$  と見てよい。結局

$$P_{\text{Cl}_2} = k'_1 / C_{\text{ClO}^-} \quad \text{となる。}$$

然るに(1)式より

$$C_{\text{ClO}^-} = \exp(-at + \beta) \quad (1')$$

$$\text{但し } a = KC^{\circ}_{\text{HClO}}^2, \quad \beta = \ln C^{\circ}_{\text{ClO}^-}$$

である故、time  $t_1 \sim t_2$  間の逸散塩素は

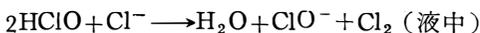
$$\int_{t_2}^{t_1} P_{\text{Cl}_2} v \, dt = \frac{k'_1 v}{a} (e^{at_2 - \beta} - e^{at_1 - \beta}) \quad (4)$$

但し  $v$  は空気の送入速度 (Volume/time)

となる。

塩素吸収液を滴定するに要したチオ硫酸塩溶液の ml 数から(4)式を利用して  $k'_1$  を算出する事が出来る。今の場合この温度で 1 atm 下の  $\text{Cl}_2$  1 mole は 22.4 l であると簡単に仮定して  $k''_1 = k'_1 / C^{\circ}_{\text{HClO}}^2$  なる  $k_1''$  を算出して見ると実験 1 の結果に対して平均  $3.3 \cdot 10^{-3}$  を得る。今川<sup>3)</sup>は諸数値より推算して  $20^{\circ}\text{C}$  で  $k_1''$  に当る数として  $2.2 \cdot 10^{-3}$  を得ている。これに比し  $3.3 \cdot 10^{-3}$  は大であるが、本実験では逸散は全部  $\text{Cl}_2$  だつたと仮定している。併し実際は一部は  $\text{HClO}$  だつたのだから真の  $k_1''$  は  $3.3 \cdot 10^{-3}$  より小である事になり、この数字は不当だとは言えぬ。

以上の如くで結局  $\text{HClO}$  と  $\text{NaClO}$  の混合水溶液に空気を送れば



に従つて  $\text{Cl}_2$  が逸散するとしてよいと考える。

(3) 上記実験で送つた空気が電解の結果生じた水素及び酸素であつたと仮定すれば空気 1 l は何 Ah の電流量に当るかは水素及び酸素発生<sup>4)</sup>の電流効率を与えれば直ちに算出できる。

今の場合の逸散を仮定の電解における逸散と見て、水素発生<sup>4)</sup>の電流効率を 100%、酸素発生<sup>4)</sup>のそれを 20% として逸散を電流効率に換算して見ると表 3 の如くなる。これに対して表 3 に似た組成の浴

の实在の電解における逸散の例を挙げると表4の如くである。表3と表4とを比較して見ると、電解の場合も非電解の場合も発生又は送入するガス容積が等しければ逸散塩素は等しいと見てよいであろう。

表 3

仮定の電解における電流効率に換算した逸散

期 間 (min)	逸散(電流効率) (%)	$C_{HClO}$ ( $10^{-2}$ mole/l)	$C_{ClO^-}$ ( $10^{-2}$ mole/l)
0 ~ 60	0.045	6.89 → 6.83	4.31 → 2.35
68 ~ 128	0.089	6.83 → 6.76	2.35 → 1.30
136 ~ 196	0.134	6.76 → 6.63	1.30 → 0.79

表 4

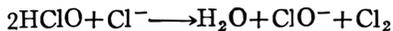
实在の電解における電流効率に換算した逸散

逸散(電流効率) (%)	$C_{HClO}$ ( $10^{-2}$ mole/l)	$C_{ClO^-}$ ( $10^{-2}$ mole/l)
0.041	6.05	2.40
0.082	6.30	1.35
0.14	7.70	1.16

### 結 論

(1) クロレート槽の浴と同様の組成の液に電解をせずに空気泡を送ると塩素逸散が起り、その量はその空気泡と同程度の水素及び酸素泡を発生する電解時の塩素逸散と同程度である。

(2) また、この場合の $Cl_2$ 逸散は



で生じた遊離 $Cl_2$ の逸散と見てよいであろう。

### 文 献

- 1) J, Sand: Z, Physik, Chem., 50, 465 (1905),
- 2) N, V, S, Knibbs and H, Palfreeman: Trans, Faraday Soc., 16, 402 (1920),
- 3) 今川: 電化, 25, 907 (昭和32年),

頁・行目	誤	正	頁・行目	誤	正
11頁 表中 3行目	直列エンデンサ損	直列コンデンサ損	115頁 図-1	$(Zn^{++}(cd^{++})) - Cd^{++}$	$(Zn^{++} + Cd^{++}) - Cd^{++}$
11頁 表中 B列	垂数	乗数	118頁		
11頁 下より7行目	界磁々東による鉄損	界磁々東による鉄損	Abs.ract : 4行目	studeuts	students
23頁 最後の行	$V = \frac{C}{q}$	$V = \frac{b}{C}$	" 4行目	Coubustion	Combustion
29頁 7行目	$V = \frac{C}{q}$	$V = \frac{q}{C}$	" 12行目	Combusitility	Combustibility
33頁 5行目	thio	thio-	123頁 図-1	Tcrit	Xcrit
52頁 9行目	液相成	液組成		Smin	上の点線の位置
52頁 下より3行目	$dC_{C10} / dt$	$-dC_{C10} - dt$		Sminの跡に	fを書く
53頁 下より17行目	$\int_{t_2}^{t_1}$	$\int_{t_1}^{t_2}$	128頁 上2行目	体積力が物	体積力が無
53頁 下より16行目	Volume	volume	128頁 下2行目	$p1 > 0$	$p > 0$
54頁 最下行	907	607	130頁 下10行目	$[h\chi_1 + h\chi_2 + h\chi_3]_{\alpha=\beta=0}$	$[h\chi_1 + h\chi_2 + h\chi_3]_{\alpha=\beta=0} = 0$
57頁 1行目	2.3 試薬およびカルシウ錯化合物	2.3 試薬およびカルシウム錯化合物	132頁 上12行目	$\left\{ 2n \left( n - \frac{\coth n \beta_1}{\beta_1} - K_0 \right) \right\}$	$\left\{ 2n \left( n - \frac{\coth n \beta_1}{\beta_1} \right) - K_0 \right\}$
58頁 2行目	カルシウ 1μg/ml	カルシウム 1μg/ml	135頁 19行目	$\sigma \times$	$\sigma_x$
105頁 表-6 (10行目)	0.2012	0.0012	139頁 17行目	$\int \frac{dn}{\sqrt{1 - \frac{2}{k} rkn}}$	$\int \frac{dn}{\sqrt{1 - \frac{2}{h} rkn}}$
105頁 表-7 (4行目)	94.50	94.60	139頁 17行目	$\frac{-h}{rk} \sqrt{1 - \frac{2}{h} rkn}$	$\frac{-h}{rk} \sqrt{1 - \frac{2}{h} rkn}$
111頁 表-1	Cu,	Cu.	141頁 6行目	$LH\gamma_{K^*} \tan \frac{\alpha}{2} \left( \frac{n_s^2}{s-1} - n_s^2 \right)$	$LH\gamma_{K^*} \tan \frac{\alpha}{2} \left( \frac{n_s^2}{s-1} + n_s^2 \right)$
114頁 上より3行目	0.01%ヂツゾン	0.01%ジチゾン	159頁 下から11行目	$\frac{p}{P}$	$\frac{p}{P}$
114頁 上より4行目	くりかえす,	くりかえす。	161頁 10行目	総合有効径基準寸法	総合有効径の基準寸法
				ナット内には生じた	ナット内に生じた