

# クロレート槽における $\text{ClO}^-$ の放電とその濃度の関係

横 山 辰 雄

## Relation between Discharge Current of Hypochlorite Ion and Hypochlorite Concentration in Chlorate Cell

Tatsuo YOKOYAMA

Accodcing to Knibbs<sup>1)</sup>, the discharge current of hypochlorite ion in chlorate cell is proportional to hypochlorite concentration. Valera<sup>2)</sup> explained the proportionality by the assumption that the discharge current of hypochlorite ion is a diffusion current, and made calculations about the diffusion layer. The writer reëxamined Knibbs' experiment and confirmed his result, and conducted some experiments the results of which were in accord with Valera's assumption.

### Literature

- 1) Knibbs and Palfreeman : Trans. Faraday Sos., 16, 402 (1920).
- 2) Valera : ibid., 49, 1338 (1953).

### 1. 緒 言

標題の関係に関しては、Müller 及び Koppe<sup>1)</sup> は一秒間に放電する  $\text{ClO}^-$  のモル数を  $and$  なる記号で表わし、一例として  $and = kC_{\text{ClO}^-} - b$  なる式を示した。 $and = kC_{\text{ClO}^-}$  では電流効率100%なる定常状態があり得なくなるが前式なら  $C_{\text{ClO}^-} \leq b/k$  で  $and$  が零になる ( $and$  が負という事はありません) という。筆者は実際に電流効率100%の定常状態があり得るかどうかは甚だ疑問で、そのような事はないとしてもおかしくはないと考える。また、別の Förster 及び Müller の測定によると  $C_{\text{ClO}^-}/C_{\text{Cl}^-} > 10^{-5}$  ならば  $\text{Cl}^-$  より  $\text{ClO}^-$  の方が放電し易い事になる。然るにもかかわらずまだ  $C_{\text{ClO}^-}$  が無視できぬ程の値を有する時、 $\text{ClO}^-$  の放電が零になるとする事も解し難い事である。Knibbs らは次の如き主旨を述べている。 $\text{ClO}^-$  の放電電位は  $\text{Cl}^-$  のそれより低いので充分  $\text{ClO}^-$  が存在すればそれのみ放電するだろうが  $C_{\text{ClO}^-}$  が小で電流密度が大なら陽極近辺の  $\text{ClO}^-$  は全電流を負担するのに不足で  $\text{Cl}^-$  も放電する。 $C_{\text{ClO}^-}$  が小でその放電電流が全電流に比し僅かならばそれは  $C_{\text{ClO}^-}$  にほぼ比例するだろう。実験結果もこれを裏書きした。

詳細は略すが結局 Knibbs は

$$1-n = k[\text{OCl}^-]F(T)/C$$

$$F(T) = 1 + 0.014(T-80)$$

なる式を提出している。但し  $1-n$  は効率損失、 $k$  は定数、 $T$  は温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )、 $C$  は電流である。陽極電流密度  $D_A$  を用いて然るべきところだが、Knibbs は電極面積一定として電流を用いた。思うに Knibbs はそれとあらわには述べていないが陽極面に接して  $\text{ClO}^-$  の拡散層を考え  $\text{ClO}^-$  の放電電流は拡散電流だと考えていたものようである。Valera<sup>4)</sup> はこの拡散層の問題を明瞭に一つの主題として採り上げ数式的に論じ、また Müller らの実験結果から比例定数を求めた。 $\text{ClO}^-$  の放電電流を拡

電散流とすればそれが  $C_{ClO^-}$  に比例する事は首肯できるところである。今、クロレート槽において  $A$  を  $Cl^-$  放電の電流効率(%),  $j$  を  $ClO^-$  放電の電流効率とすれば,  $OH^-$  の放電のない場合  $j$  は酸素発生<sup>5)</sup>の電流効率でもあり  $j=100-A$  である。そして

$$j=100-A=hC_{ClO^-} \quad (1)$$

とおいた  $h$  は Knibbs, Valera によれば定数という事になる(勿論温度,  $D_A$  一定の場合)。(1)は甚だ重要な関係と思われる。別報に述べたところからいわゆる定常状態では

$$(3A-200)i/200FV=KC_{HClO}^2 C_{ClO^-} \quad (2)$$

但し  $i$  は電流,  $F$  はファラデー定数,  $V$  は容積,  $K$  は Förster の反応の速度定数 ( $-dC_{ClO^-}/dt=KC_{HClO}^2 C_{ClO^-}$  の  $K$ ) となる。(簡単のため陰極還元や  $OH^-$  放電のない場合を記した)。 $i/V$ ,  $K$ ,  $C_{HClO}$  の与えられた場合 (2) は定常状態の  $A$  と  $C_{ClO^-}$  の関係を与えるが (2) だけではその各々はわからぬ。関係式がもう一つあればその各々が計算で求められる事になる。 $h$  が定数ならば定常状態における値のみならず塩酸添加後の経過時間と浴組成の近似的関係も容易に求められる(別報参照)。以上の如く (1) は重要な関係故これを確める実験を行った。それを報告する。なお  $j$  と  $C_{ClO^-}$  の間の比例性の成立する  $C_{ClO^-}$  の範囲についての考察等をも記す。

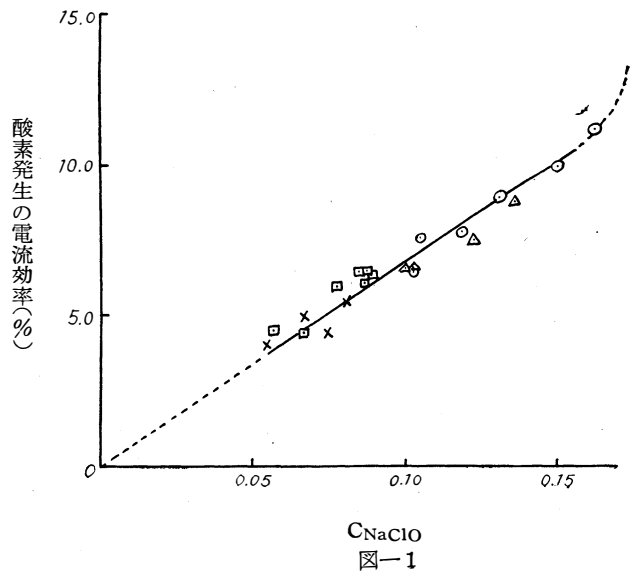
## 2. 実 験

2種類の実験を行った。一つはクロレート槽(実験槽)で酸素発生<sup>5)</sup>の電流効率と  $C_{ClO^-}$  の関係を直接調べたのである(実験 I)。他は  $HClO$  の存在せぬ場合につき  $ClO^-$  による電流が拡散電流である事を見たのである(実験 II)。Iに類する実験は Knibbs も報じているが、IIの如き実験は行われていない。

### 実験 I

塩酸添加により  $HClO$  を含ませたいわゆる微酸性法の電解における  $j$  と  $C_{ClO^-}$  の関係を直接調べたのであって、電解により発生するガスをガスビュレットに採取し、そのガス分析と電解回路に入れた爆鳴気電量計より比較的短時間における酸素発生<sup>5)</sup>の電流効率を知り、一方液より試料を採って分析して  $C_{ClO^-}$  を知り、両者を対比したのである。液は陰極還元防止剤として  $2g/l$  の  $K_2CrO_4$  を加えてある。電極は垂直平行の平滑白金板3枚で両側が陰極中央が陽極である。極下端は器底に達し発生ガスで浴はよく攪拌され組成均一になるようにした。 $D_A=5amp/dm^2$ ,  $i=1.25amp$ ,  $V/i \approx 0.340 l/amp$ ,  $C_{HClO} \approx 0.044mole/l$ , 成分濃度総計(陰極還元防止剤は別とし)

3.4の場合につき実験した。電解槽は水槽中に浸し水槽水温を調節して電解槽内の温度が  $25^\circ C$  でほぼ一定になるようにした。ガス採取法その他田中正三郎著電気化学実験法第7版(内田老鶴圃)所載に準じた。結果は図-1の如くで、 $C_{ClO^-}$  が  $0.06 \sim 0.15$  程度の間で  $j$  は  $C_{ClO^-}$  に大体比例するものが見る事ができた。極めて詳細にいうと真の関係曲線の延長が原点を通るかどうかが問題だが(後記)、一応原点を通る直線で表わす事ができる。図の諸点の詳細は表-1の如くである。



表—1

図の記号	V/i (l/amp)	C <sub>HClO</sub> (mole/l)
丸	0.340	0.0426
三 角	0.341	0.0424
四 角	0.340	0.0446
かけじりし	0.340	0.0446
平 均	0.340	0.0436

測定点の多くは塩酸添加後未だ定常状態に至らぬ期間のものである。それで時間と共に  $j$  も  $C_{ClO^-}$  も変化する。ガス分析用試料採取後直ちに液分析用試料を採るようにしたし、またガス分析試料の採取に要する時間は比較的短いものだが、図の点は次の如く求めたものである。時間と液組成の関係曲線を描いておき、ガス分析用試料採取時間の真中の時刻に対応する組成を内挿で求め、これを以ってガス組成に対応する液組成とした。 $j$  が  $C_{ClO^-}$  に比例するものとして比例定数を求めると  $h=68$  となる。この  $h=68$  を用いて別報の

式(4')及び(5')により別報の番号8及び10の  $C_{ClO^-}$  及び  $j$  を求めると表—2 の如くである。

(なお、番号11及び12につき検討すると、 $h$  は  $C_{HClO}$  に無関係でないものの如くである)

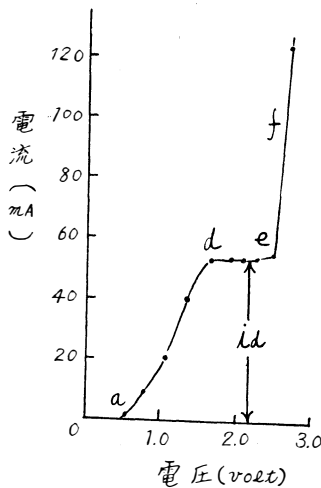
実験 II

$ClO^-$  の放電電流が拡散電流であろうとの推測は行われそれに関する計算は行われているが拡散電流たる事を直接示す実験は行われていないのでこれを行ったのである。

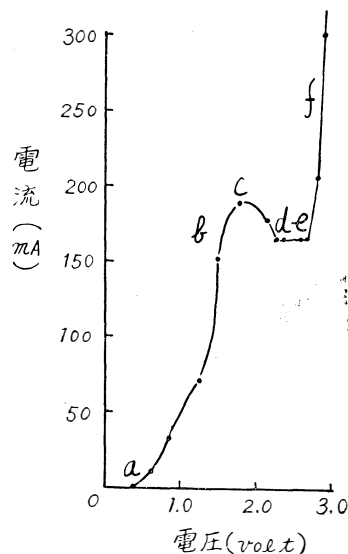
定温水槽に浸したガラス器中に少量の  $NaClO$  と多量の  $NaCl$  より成る水溶液(時には  $NaCl$  の他に多量の  $NaClO_3$  を含む)を試料として入れ、その中に垂直平行に相対立する3枚の平滑白金板(25mm×50mm)を浸す。両側が陰極で中央が陽極である。一定温度で陰陽両極にかける電圧を0から次第に増して行き電圧—電流曲線をつくる。試料に  $NaClO$  を含ませるには食塩水を低温で白金板極で電解を行った。(これを分析して  $NaClO$  濃度を知る)。この時少量の  $NaClO_3$  をも生ずる訳だがその量は言う程の事もなく、後記の液の組成ではこの  $NaClO_3$  を無視している。 $NaCl$  の他に多量の  $NaClO_3$  を含む液の調製の際はあらかじめ多量の  $NaClO_3$  を添加した食塩水(この  $NaClO_3$  濃度は硫酸第一鉄アンモンを利用する通常の分析法で測定)を低温で電解して  $NaClO$  を含ませる。結果の或ものを図示すると図—2及び図—3の如くである。(25°C,  $C_{NaCl}=3.0$ ;  $C_{NaClO}$  は図—2では0.0300, 図—3では0.0905~0.0900)

表—2

番 号	C <sub>ClO<sup>-</sup></sub>		i	
	計 算 値	実 測 値	計 算 値	実 測 値
8	0.102	0.101	6.94	6.6
10	0.0946	0.086	6.43	6.4



図—2



図—3

度は硫酸第一鉄アンモンを利用する通常の分析法で測定)を低温で電解して  $NaClO$  を含ませる。結果の或ものを図示すると図—2及び図—3の如くである。(25°C,  $C_{NaCl}=3.0$ ;  $C_{NaClO}$  は図—2では0.0300, 図—3では0.0905~0.0900)

$C_{ClO^-}$  が小で低温の時は図—2の如き放電曲線で、曲線の形及び図の  $id$  が  $C_{ClO^-}$  にほぼ比例するところより見て  $de$  の部分は  $ClO^-$  の拡散電流であり  $f$  の部分はそれに  $Cl^-$  の放電電流が加わったものと考えられる。(  $NaClO$  を含まぬ単なる食塩水

またはそれに  $\text{NaClO}_3$  を加えたものでは  $i_d=0$  である)。  $C_{\text{ClO}^-}$  が大になりまた温度が高くなると放電曲線の形は1例を示すと図-3の如くなる。このような形を示す事が比較的多い。但しこの場合は  $b c d e$  の部分は不安定であり再現性に乏しくなって来る。あまり  $C_{\text{ClO}^-}$  の大な時は  $d e$  の間隔が狭く殆ど1点の如き場合もある。また  $d e$  に当ると思われる部分で電流が動揺する事もある。  $a b$  部では電圧をあげた途端に電流が増すがそれははじめ急激に後徐々に減じて落ちつく、そこでまた電圧をあげるという経過を繰り返すが、  $d e$  部では放置しておいても電流が上ったり下ったりする事がある。  $\text{ClO}^-$  放電による酸素泡発生のためかも知れぬ。  $C_{\text{ClO}^-}=0.014$  程度より始めて次第に  $C_{\text{ClO}^-}$  を増し、各種温度における  $i_d$  と  $C_{\text{ClO}^-}$  の関係を調べた。

$i_d$  が大になるにつれ  $b c d e$  部が不安定になるし、また  $i_d$  が大の時は  $C_{\text{ClO}^-}$  が測定後は測定前より減じているので  $i_d$  と  $C_{\text{ClO}^-}$  の関係を見る時用いる  $C_{\text{ClO}^-}$  は中間の値を用いるべきだがその値をはっきり定めがたくもあった。要するに  $i_d$  が大になる程事からは不明瞭になって来るが、多くの実験の結果、  $i_d$  は  $C_{\text{ClO}^-}$  のあまり大でない間は  $C_{\text{ClO}^-}$  に大体比例するものと認められた。而して同一  $C_{\text{ClO}^-}$  ならば高温の方が  $i_d$  が大である。即ち  $i_d$  と  $C_{\text{ClO}^-}$  の比例定数は温度と共に増した。また  $C_{\text{ClO}^-}$  があまり大になると放電電流は  $C_{\text{ClO}^-}$  に比例するより大になると見受けられた。比例定数は、電流の単位を amp、濃度の単位を mole/l として  $C_{\text{NaCl}}=3.0$  の場合、大体表-3 の程度の如く見受けられた。数字は一応3桁まで記すが有効数字3桁を主張する訳ではない。比例定数と温度の関係は狭い温度範囲なら大体直線的と言ってもよいであろう。

表-3

温度 (°C)	比例定数
15	1.45
25	1.87
35	2.43
45	3.11

次に  $\text{NaCl}$  と  $\text{NaClO}_3$  の混合溶液で  $C_{\text{NaClO}_3}=0.0500$  の  $i_d$  を測った。(これも  $C_{\text{NaClO}_3}$  が  $0.0500$  とすこし異なるもので測定した結果を  $0.0500$  の場合に換算

次に  $C_{\text{NaClO}_3}=0.0500$  で一定とし、  $C_{\text{NaCl}}$  を変じた場合の  $i_d$  を各種温度で求めた。実際には  $C_{\text{NaClO}_3}$  が  $0.0500$  とはすこし違うので  $0.0500$  に対する値に換算したのである。結果は平均して大体表-4の如くであった。表に見る如く各温度において  $C_{\text{NaCl}}$  の増加につれて  $i_d$  は減じている。これは  $\text{ClO}^-$  のモビリティの減少と活量係数の変化の結果であろう。

表-4

	$C_{\text{NaCl}}=1.5$	$C_{\text{NaCl}}=3.0$	$C_{\text{NaCl}}$ 大体飽和
25°C	104 mA	93.5mA	67.4mA
35°C	148 mA	121 mA	93.5mA
45°C	197 mA	155 mA	123 mA

したものである)。  $\text{NaClO}_3$  を混ざる場合には  $b c d e$  の部分の安定性が特に悪かったが極めて大体の程度として表-5の如くであった。表はいずれも  $\text{NaCl}$  については  $C_{\text{NaCl}}=1.5\text{mole/l}$  で  $C_{\text{NaClO}_3}$  は種々であるところの試料についての測定値である。  $\text{NaCl}$  単独でも  $\text{NaCl}$  と  $\text{NaClO}_3$  と混じていても、濃度の合計が等しければ(イオンは皆1価故イオン強度等し)大体似た程度の影響があるらしい。

表-5

温度	$C_{\text{NaCl}} + C_{\text{NaClO}_3}$	1.5+1.5	1.5+2.5	1.5+4.0	1.5+5.0
	25°C		85mA	—	63mA
35°C		114mA	80mA	—	—

$i_d$  の大きさは定温水槽の攪拌の影響を若干受けた。これはおそらく攪拌用モーター並びに攪拌機の回転により電極が僅かに振動するためではないか(見たところでは振動していないようであるが)

と思われる。それで攪拌状況はできるだけ一定(100rpm)であるようにした。

### 3. 考 察

今、全電流を  $i$ 、 $\text{ClO}^-$  の放電電流（拡散電流）を  $id$  とすれば、 $\text{OH}^-$  の放電を無視すると  $j=100id/i (=hC_{\text{ClO}^-})$  である。陽極面積を  $S_A$  とすれば  $i=S_A D_A$  である。従って、 $id=h'S_A C_{\text{ClO}^-}$  とすれば  $h=100h'/D_A$  となる。Knibbs によると  $h$  は  $D_A$  に逆比例する（ $D_A$  の大な時）事になるので、 $D_A$  が変わっても  $h'$  は変らぬ事になる。適用電圧を増して  $D_A$  を増す時拡散層の厚さが変われば  $h'$  が変わる筈だから、Knibbs によると  $D_A$  を増しても拡散層の厚さの変化は無視できる事になる。もし  $h'$  一定という事が  $D_A$  の大な場合のみならず充分小な所まで適用できるものとする上記の如き実験で求めた  $id$  から全電流  $i$  が大でその大部分は  $\text{Cl}^-$  の放電電流である場合の  $h$  や  $h'$  を求める事ができる訳である（ $h=100id/iC_{\text{ClO}^-}$ 、 $h'=id/S_A C_{\text{ClO}^-}$ ）。併し II で求めた  $id$  は  $\text{Cl}^-$  放電開始前のものであるのに対し実際の電解時は多量の  $\text{Cl}^-$  が放電しつつあり、陰極で生ずる水素泡による激しい攪拌もあり、また微酸性法では著量の  $\text{HClO}$  を含む。結局 II から実際の場合の  $h$  や  $h'$  を知る訳には行かぬであろう。併し或程度の見当を はつけさせるものであり、またその温度や  $C_{\text{NaCl}}$  による変化等の様子を伺わしめるものである。実際の電解時における  $h$  や  $h'$  が II の  $id$  より計算されることに比例するものとすれば、その変化の割合は II より得たものの変化の割合に等しい。即ち II の如き実験は単に機構の説明に役立つのみでなく、実際問題に対しても或程度有用な知識を供給すると<sup>5)</sup>思われる。（実験 I で求めた  $25^\circ\text{C}$  の  $h$  及び表—3 より得られる温度係数その他により別報においては  $h=80$  としたのである）。

前に記した如く Knibbs によれば  $j$  は  $C_{\text{ClO}^-}$  にほぼ比例する事になり、Valera によればその原因は拡散電流にある事になるが、上記実験結果より見てもこれらの主張はこれを承認してよいものと考えられる。

なお  $h$  が定数であるのは  $C_{\text{ClO}^-}$  が或限度内にある場合の話であるがこの点に関しては次の如く考察できる。

1.  $C_{\text{ClO}^-}$  の大な方の限度について。Knibbs 等によれば  $C_{\text{ClO}^-}$  があまり大になると  $j$  はそれに比例するより大になる即ち  $h$  はそれまでより大になる事になり、本報の実験でも そう見受けられる。 $C_{\text{ClO}^-}$  があまり大で  $\text{ClO}^-$  の放電電流が拡散電流の域を脱すれば  $h$  がそれまでより大になるのは当然であろうが、そこまで行かずとも  $\text{ClO}^-$  が放電すれば酸素泡の発生が起る故それが盛んになれば拡散層の攪乱が大になりその有効厚さが小になってそのため  $h$  が大になるかも知れぬ。

2.  $C_{\text{ClO}^-}$  の小さな方の限度について。 $C_{\text{ClO}^-}$  の著しく小さな場合は次の如く考えられる。上に  $C_{\text{ClO}^-}$  と称したのは詳細に言えば分析的に求められた  $C_{\text{NaClO}}$  である。この  $C_{\text{NaClO}}$  の大きな場合は真の  $C_{\text{ClO}^-}$  もこれに等しいとしてもよい（ $\text{NaClO}$  は全解離するものと考えている）ので  $C_{\text{ClO}^-}$  と  $C_{\text{NaClO}}$  を区別する必要がない。併し今の場合には区別して考えるべきである。今の場合には詳細に言えば液大部の  $C_{\text{NaClO}}$  が著しく小さな場合という事になる。さて、真の  $C_{\text{ClO}^-}$  は如何なる場合でも完全に零になる事はない。（よしんば  $C_{\text{NaClO}}$  が零でも  $\text{HClO}$  の解離から来る  $\text{ClO}^-$  がある）。陽極面に接したところでもたとえ微量とはいえ実際は必ずいくらかの  $\text{ClO}^-$  が存在しその放電も考えられる。上記  $C_{\text{NaClO}}$  が零という場合は、 $C_{\text{NaClO}}$  を以って  $C_{\text{ClO}^-}$  と見るならば、 $h$  を定数とすると  $j$  の計算値は零となる。然るに実際は  $j$  は完全に零にはならず  $\text{HClO}$  の解離から来る  $\text{ClO}^-$  の放電に<sup>5)</sup>応ずる或値を有するものとすれば、 $j$  に実測値を用い  $C_{\text{ClO}^-}$  に  $C_{\text{NaClO}}$  を用いると  $h$  は無限大となる。以上は極端な場合であって、 $C_{\text{NaClO}}=0$  というのは実際の電解では無い事だが、 $C_{\text{NaClO}}$  が著しく小になると  $h$  がそれより大になる事が考えられる。

上記の如しとすれば、 $j$  は必ずしも完全に拡散電流のみによるものではないという事になり  $C_{\text{NaClO}}$  対  $j$  の曲線は原点より少し上の所から始まる事になる。Knibbs の報告の  $C_{\text{NaClO}}$  対発生ガス中の酸

酸素%の曲線は斯くの如きものである(図-4)。(Knibbsの測定も $C_{\text{NaClO}}=0$ まで行ったのではなく或小さな値の所まで測定し、 $C_{\text{NaClO}}$ がそれ以下の部分はそれまでの直線を延長したものである)。酸素の%を $\alpha$ とし水素発生の電流効率を100%とすれば $j=200\alpha/(100-\alpha)$ で、 $\alpha$ の小さな時 $j$ は $\alpha$ に比例し酸素%の代りに $j$ を採った曲線も図-4に似たものとなる。

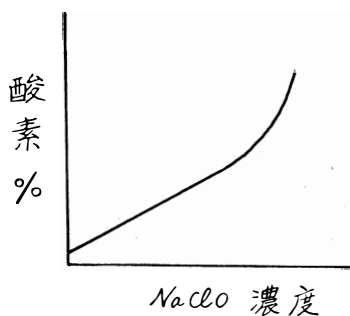


図-4

と見てよいという事になる。

#### 4. 総 括

Knibbsの報告の追試を行い、その主張即ちクロレート槽における $\text{ClO}^-$ の放電電流が $\text{ClO}^-$ 濃度にほぼ比例する( $\text{ClO}^-$ 濃度が或限度内にある場合)事を確認した。また $\text{HClO}$ を含まず $\text{NaClO}$ を含む浴につき電圧電流曲線を作り、 $\text{ClO}^-$ の放電電流が拡散電流であるとの主張(Valera)の妥当な事を認めた。また $\text{ClO}^-$ の放電電流と $\text{ClO}^-$ 濃度との比例性の成り立つ $\text{ClO}^-$ 濃度の範囲につき考察した。

実験に助力された卯尾田隆夫氏、神島進氏等に深く感謝する。

#### 文 献

- 1) E. Müller, P. Koppe: Z. Elektrochem., 17, 421 (1911)
- 2) 亀山: “電気化学の理論及応用”中巻, P. 113 (昭和28年) (丸善)
- 3) N. V. S. Knibbs, H. Palfreeman: Trans. Faraday Soc., 16, 402 (1920)
- 4) V. de Valera, *ibid.*, 49, 1338 (1953)
- 5) 横山: 電化, 29, 697 (昭和36年)
- 6) 横山: 本誌, 13, 58 (昭和37年)
- 7) 横山: 本誌, 13, 67 (昭和37年)

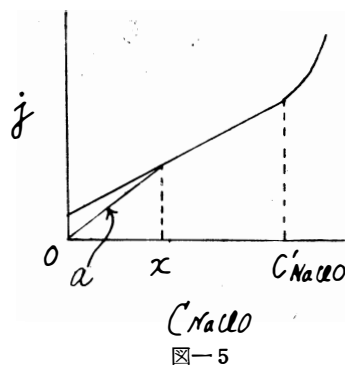


図-5

(昭和36年11月30日受付)