

# 臭素酸塩の電解製造に関する基礎的研究 (Ⅲ)

——pH の影響——

愛 甲 博 美

岡山理科大学教養部

(昭和55年 9月29日受理)

## 1. 緒 言

臭素酸塩の電解製造に関する初期研究において、Liebhafsky<sup>1)</sup> や Kretzsehman<sup>2)</sup> らは溶液が強アルカリ性である場合には臭素酸塩の生成は二次反応であるが、溶液が酸性になるにつれて三次反応になることを述べ、また Chapin<sup>3)</sup> も強酸性溶液中では三次反応であるが、pH 9 あるいはそれ以上の溶液中では二次反応であるとして、上記と一致した結果を報告した。すなわち、次亜臭素酸塩の濃度は次式によって表わすことができる。

$$-d[\text{Br}_2]/dt = k_c [\text{HBrO}]^2 [\text{BrO}^-]$$

この式に次亜臭素酸の電離定数  $K_{\text{HBrO}}$  と水のイオン積  $K_W$  を導入すると、



$$-d[\text{Br}_2]/dt = k_3 [\text{HBrO}]^3 [\text{OH}^-]$$

ここで、 $k_3 = k_c \cdot K_{\text{HBrO}} / K_W$  である。この式では pH 一定のとき、反応は次亜臭素酸塩に関して三次反応である。

さらに、Prutton<sup>4)</sup> らは反応速度に対する pH の影響と弱酸および強アルカリ溶液中における次亜臭素酸塩の分解次数を決定している。このように次亜臭素酸塩の反応次数の決定には pH の影響が大きいことがわかる。しかし、電解セル中の pH は必ずしも一定ではなく、陰陽両極において異っている。そこで、このことを確かめるために、陰陽両極間の長い特殊セルを用い、それぞれの pH 分布ならびに次亜臭素酸塩、臭素酸塩等の検討をおこなったので報告する。

## 2. 実 験

### 2・1 実験装置と実験方法

電解セルは第一報<sup>5)</sup> で述べた陰陽両極間の長い特殊セルを用い、各セクションの pH は堀場製作所製のガラス電極 pH 計を用いて測定した。実験方法として、電解電源にはエムエス機器 (Model 50TR) 定電圧定電流電源装置を用い、電極に白金板、炭素棒、二酸化鉛棒などを用いて電解した。各セクションごとの pH、次亜臭素酸塩、臭素酸塩などは電解終了後、各セクションのしきり板をおろし、攪拌した後測定した。

## 2・2 分析方法

次亜臭素酸塩および臭素酸塩の分析は第一報<sup>5)</sup>で述べたように、それぞれ Andersen<sup>6)</sup> ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  法) および Hashimi<sup>7)</sup> ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  法) らの方法により次亜臭素酸塩を定量し、次亜臭素酸塩と臭素酸塩の含量は硫酸酸性でヨウ素滴定した。

## 3. 結果と考察

最初、Gall や Montlaur は  $\text{NaCl}$  の電解によって、陽極に  $\text{Cl}_2$ 、陰極にアルカリを作り、この両者が電解セル中で電解液の対流により反応し、塩素酸塩が生成されることを報告したが、その後、この方法は Foerster<sup>8)</sup> によって受け継がれた。さらに、この方法は反応メカニズムの解明とともに臭素酸塩製造にも応用できることがわかり、現在では  $\text{NaCl}$  の代わりに  $\text{NaBr}$  の電解による臭素酸塩の製造が種々試みられている。この場合、生成した臭素酸塩が陽極で生成した  $\text{H}_2$  や  $\text{Br}_2$  によって還元されるため、両極間に隔膜を設けて還元を防止していたが、その後は、隔膜を用いずにクロム酸塩を還元防止剤として添加する方法が常用されるようになった。クロム酸塩の還元防止機構については Müller らの研究によって次の如く述べられている。すなわち、電解液に  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を加えて電解すると、その一部が陰極で還元されて  $\text{Cr}^{3+}$  となり、陰極表面に  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  の膜を作る。この膜の内側では、 $\text{H}^+$  が放電して気体水素を発生するが、気体水素は活性が弱いので臭素酸塩の還元をおこなわない。これに反し、電解液が強酸性あるいは強アルカリ性である場合には  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  の膜が生成せず、還元防止効力は現われない。この見解に従うと、電解液が強アルカリ性になる陰極近傍では次亜臭素酸塩が多量に生成し、臭素酸塩は減少するはずである。

一般に電解液（還元防止剤を含む）が弱酸性のとき、臭素酸塩の生成量が多いことが知られている。しかし、電解液の酸性あるいは弱酸性と言っても見かけ上のことで、云はば平均的 pH 値でしかない。

ここにおいて、第一報<sup>5)</sup>で報告した陰陽両極間を長くした特殊セルを用いて、電解液の部分的 pH 変化を追跡した。このセルは両極間を5つのセクションに区切り、陰陽両極近傍および中間における電解液の pH 並びに次亜臭素酸塩の濃度を測定できるように工夫されている。このセルを用いて電解をおこなうと、電解質の pH は、陰極近傍ではアルカリ性、陽極近傍では逆に弱酸性になり、また電解セル中の各セクションによって差異が見られるはずである。しかも電解時間の経過とともに、各セクションの pH 値はそれぞれ変化する。また、この電解セル中の電解液を攪拌しながら電解をおこなった場合には、弱酸性部分はわずかとなり、全体が平均的 pH 値に近づくものと考えた。この特殊セルを用いて電解をおこなって Fig. 1 の結果を得た。陰極近傍および中間はアルカリ性になり、陽極近傍は逆に弱酸性を呈した。ただし、ここに示した各セクションの pH 値はセクション毎に電解液を攪拌し、その pH 値を測定したものである。したがって、両極近傍における pH

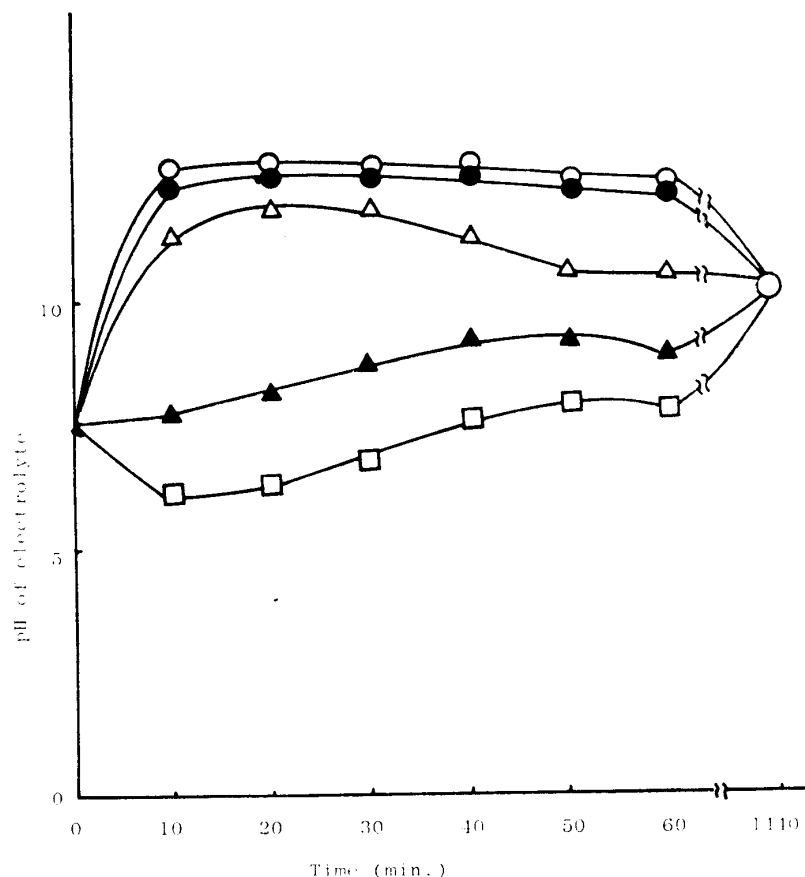


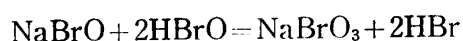
Fig. 1 pH change at five section of cell

○ : Cathode                      ▲ : Near anode  
 ● : Near cathode                □ : Anode  
 △ : Center

差は実際にはさらに顕著で、陽極近傍は pH 3 以下、陰極近傍は pH 11 以上に達するものとする。

次に、各セクションの pH 値を弱酸性に保つため、最初に陰極近傍、次に陽極近傍あるいは中間セクションに臭化水素水を滴加するといったように滴加セクションを変えて電解をおこなった。陽極および中間セクションに滴加した場合には、電解液の pH 調節の効果はほとんど認められなかった。また陰極近傍に滴加した場合には、pH を調節する効果はあったが、臭素酸塩の生成量はそれほど増加しなかった。これは陰極近傍において臭素ガスの発散を促進したためと考える。

Fig. 2 は電解後、恒温槽内に電解セルを浸したまま各セクション内の pH を測定し、その pH 変化に伴う次亜臭素酸イオンおよび臭素酸イオンの生成量の変動を示した。臭素酸イオンは弱酸性側で多量に生成するのに対し、次亜臭素酸イオンはアルカリ側で生成していることが明らかである。弱酸性では、



上記の反応が進行すると考えられているので、純電気化学的に生成した次亜臭素酸や次亜

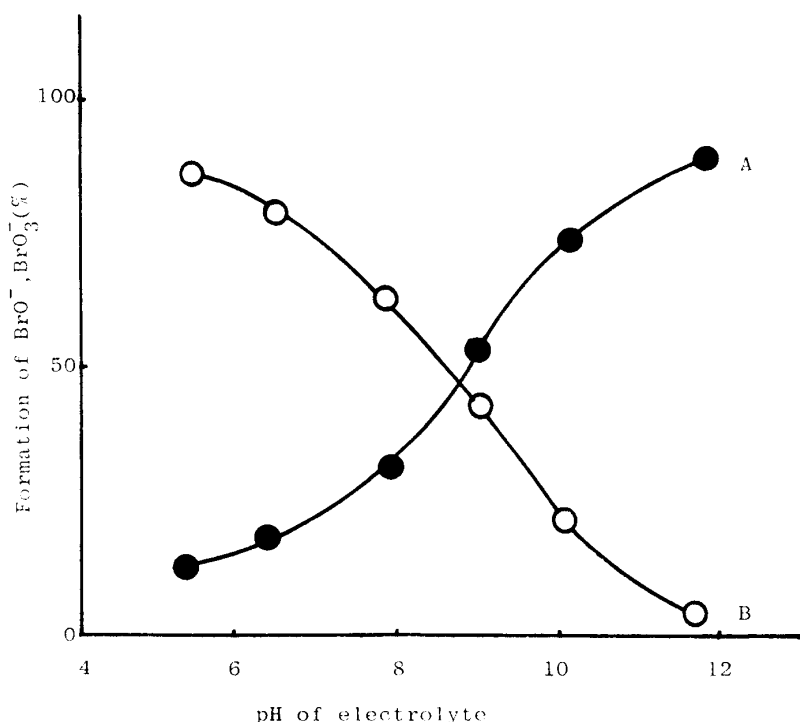


Fig. 2 The dependence of pH

A:  $\text{BrO}^-$ , B:  $\text{BrO}_3^-$ 

臭素酸塩が弱酸性のもとで、この反応式にしたがって作用して、すなわち二次的溶液内反応で臭素酸塩が生成するものと考ええる。このようにして、今回実験で得られた結果は電解液が弱酸性のとき、二次的溶液内反応で臭素酸塩が生成するという機構が正しいことを証明している。

さらに本研究では、電極変化（白金板、炭素棒、二酸化鉛棒）や臭化ナトリウムの濃度変化による臭素酸塩の生成量の変動についても検討した。電極変化においては、炭素棒および二酸化鉛棒は陰極で放電が生じて、電気化学的に生成する次亜臭素酸や次亜臭素酸塩の量を減少させるので、二次的溶液内反応が減少して、臭素酸塩の生成を減少させるためと考える（Table 1）。また、臭化ナトリウム溶液については濃度を増大（約 1.5 N 以上）させても、臭素ガスの発散が多くなるだけで臭素酸塩の生成には逆効果であった。

Table 1 Comparison of various electrodes

Electrode	$\text{BrO}^-$ (%)	$\text{BrO}_2^-$ (%)	$\text{BrO}_3^-$ (%)
Pt	64	73	67
C	33	27	23
$\text{PbO}_2$	3	0	10

Each value is current efficiency

#### 4. 総 括

臭化ナトリウム電解による臭素酸塩の製造に関し、陰陽両極間を特別に長く設計した特

殊電解セルを用い、電解セルの各セクションにおける pH 変化を測定して、臭化ナトリウムの電解による臭素酸塩の生成機構を検討した。電解によって陽極近傍は弱酸性、陰極近傍はアルカリ性、中間セクションは弱酸性になることを確かめて、純電気化学的に生成した次亜臭素酸塩および次亜臭素酸が二次的溶液内反応を起こして臭素酸塩を生じるものと結論し、臭素酸塩の生成は大きく pH に依存することを明らかにした。また、クロム酸塩を還元防止剤として用いることにより、臭素酸塩の還元を防止することはできたが、強アルカリ性となる陰極近傍ではその効果が減少した。陰極近傍に臭化水素水を滴加して pH 調節を試みたが、臭素ガスの発散が多くなるだけで臭素酸塩の生成効率を上げることはできなかった。これらの結果、電解系に影響を及ぼさないで、pH を調節することのできる適当な緩衝液が必要であると考えらる。

#### 引用文献

- 1) H. A. Liebhafsky and B. Makower, *J. Phys. Chem.*, **37**, 1037 (1933).
- 2) H. Kretzschmar, *Z. Electrochem.*, **10**, 789 (1904).
- 3) R. M. Chapin, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2211 (1934).
- 4) C. F. Prutton and S. H. Maron, *ibid.*, **57**, 1652 (1935).
- 5) 愛甲博美, 岡山理科大学紀要第14号, 67—73 (1978).
- 6) T. Andersen and H. E. L. Madsen, *Anal. Chem.*, **37**, 49 (1965).
- 7) M. Hashimi and A. A. Ayaz, *ibid.*, **35**, 908 (1963).
- 8) F. Foerster, *J. Prakt. Chem.*, **63**, 141 (1901).

## Fundamental Studies on Electrolytic Production of Bromate (III)

—Effect of pH—

Hiromi AIKOH

*Department of General Education,  
Okayama University of Science,  
Ridai-cho, Okayama City 700, Japan.*

(Received September 29, 1980)

On the distribution of pH in each part of electrolytic cell, the overall mean pH of electrolytic solution rises with increasing amounts of current passed. But in each part of cell, pH near the anode, decreases and on the other hand, pH near the cathode increases with increasing amounts of current passed. At the central parts between the anode and cathode, pH of the solution were gradually increased during electrolysis.

The generally electrolytic formation of bromate caused with a secondary inner-reaction by the hypobromite formed with electrochemical reaction. On the increasing of formation quantity for bromate, the change of electrodes (Pt, C, PbO<sub>2</sub>) and sodium bromide concentration were examined. In the change of electrodes, Pt electrode was better than C and PbO<sub>2</sub> electrodes. Because C and PbO<sub>2</sub> electrodes caused to electric discharge with cathode, and hypobromous acid and hypobromite formed with electrochemical reaction were decreased. The increase of sodium bromide concentration were decreased to bromate quantity for increasing bromine gas with cathode. The pH of reacted solution was a weak acidity. Furthermore, when the chromate added to electrolytic solution as anti-reducing agent, the reduction of bromate could be prevented, but near the cathode to be alkali could not be prevented.