

臭素酸塩電解製造に関する基礎的研究 (II)

——臭素酸塩の生成速度——

愛 甲 博 美

岡山理科大学 教養部
(昭和54年9月21日受理)

1. 緒 言

臭素酸塩の工業的製法としては臭化物の電解がおこなわれているが、その生成機構については第一報¹⁾で述べたように、陽極に生じた臭素が陰極に生じた水酸化物と反応し次亜臭素酸塩を生じ、さらに二次的溶液内反応により臭素酸塩を生じる。

一般に、次亜臭素酸塩は分解し、臭化物と臭素酸塩になることが知られており、そのメカニズムについてはいろいろの研究^{2)~5)}がなされているが、今だ解明されていないのが現状である。また臭素酸塩と次亜臭素酸塩は次亜臭素酸塩の分解^{4), 6)}、酸性溶液中での逆反応、すなわち臭素酸と臭化物からの臭素の生成⁷⁾などによって生じる中間生成物であることが仮定されている。一方次亜臭素酸塩と臭素酸塩との反応に関する種々の実験も試みられているが、次亜臭素酸塩から臭素酸塩生成に関する反応機構はいまだ詳細に研究されていないのが現状である。そこで著者はこの二次的溶液内反応、特に反応速度に着目し詳細に検討したので報告する。

2. 実 験

2・1 実験方法

所定濃度の水酸化ナトリウムと臭素水とを図1に示される反応器に別々にとり、恒温槽

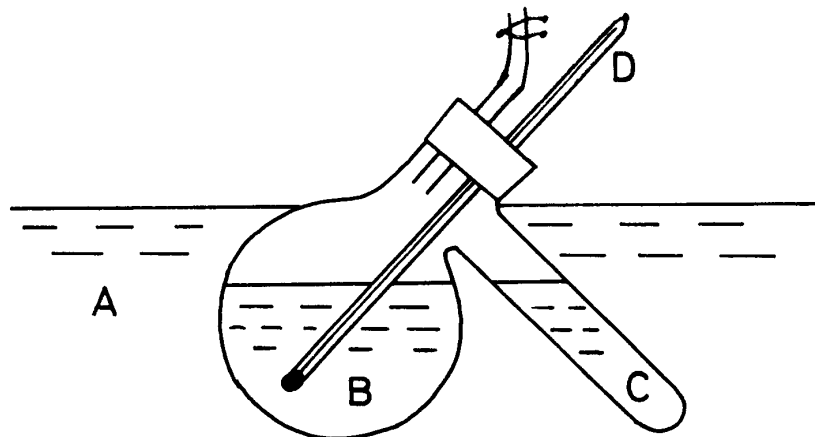


Fig. 1. Reaction cell

A: Thermostat, B: Sodium hydroxide C: Bromine, D: Thermometer

により所定温度に達してから混合し，所定時間ごとにピペットで取り出し， BrO^- ， BrO_2^- ， BrO_3^- の濃度を測定した．温度は 10，20，30°C とした．

2・2 分析方法

BrO^- ， BrO_2^- ， BrO_3^- の分析は第一報¹⁾ で述べたように Andersen, Hashimi 等の方法でおこなったので省略する．

3. 結果と考察

3・1 時間と BrO^- ， BrO_2^- ， BrO_3^- の濃度との関係

次亜臭素酸塩濃度は反応が進むにつれ徐々に減少し，それと同時にいくらかの亜臭素酸塩が形成される．亜臭素酸塩の濃度が最大に達した後，徐々に減少する傾向を示した．実

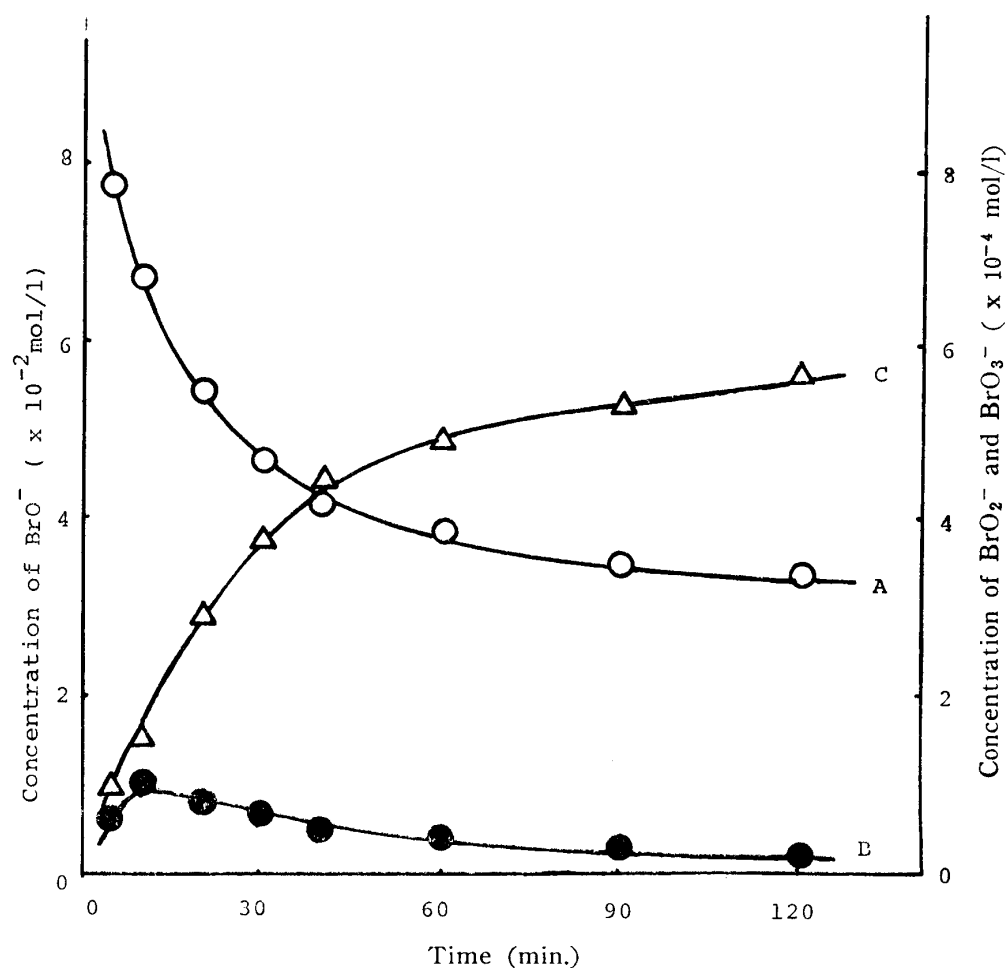


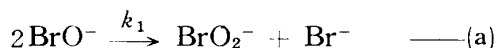
Fig. 2. The dependence of the molarities of hypobromite (A), of bromite (B) and of bromate (C).

験は 8.0~9.5 の pH 領域で次亜臭素酸塩の初濃度約 7.4×10^{-2} M，亜臭素酸塩の初濃度約 5.3×10^{-5} M，臭素酸塩の初濃度約 7.6×10^{-5} Mでおこなった．反応は二次反応であり，時間に対して濃度の逆数をプロットするとほぼ直線性を示す．また，反応速度は pH の増加とともに急激に減少した．さらに亜臭素酸塩の初濃度が比較的高い時，その反応は第一

段階において亜臭素酸塩に関して言うならば二次反応であることがわかる。臭化物が存在すると反応速度がかなり増加する。

一般に、臭素、臭化物、次亜臭素酸塩、亜臭素酸塩、臭素酸塩を含む系は非常に複雑である。そこで、この反応系を各段階に分離して考えると次のように説明される。

最初に、次亜臭素酸塩のみを含む溶液の場合、



この反応はただちに二次反応により(a)式で生成した亜臭素酸塩を含む系へと進む。

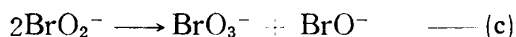


これらの反応式より次の速度式が導かれる。

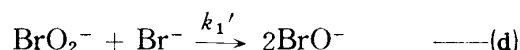
$$-d[\text{BrO}^-]/dt = 2k_1[\text{BrO}^-]^2 + k_2[\text{BrO}^-][\text{BrO}_2^-] \quad \text{---(1)}$$

$$d[\text{BrO}_2^-]/dt = k_1[\text{BrO}^-]^2 - k_2[\text{BrO}^-][\text{BrO}_2^-] \quad \text{---(2)}$$

一方、臭化物、次亜臭素酸塩が存在しない場合、亜臭素酸塩は次のように分解する。



この反応速度は非常に小さい。



反応(c)と(d)はすばやく次の反応に移行する。



反応(d)は反応(a)の逆反応であり、その反応速度は低濃度の次亜臭素酸塩が存在するため非常に小さい。また、反応(d)と(e)から次の速度式が得られる。

$$-d[\text{BrO}_2^-]/dt = k_1'[\text{BrO}_2^-][\text{Br}^-] + k_2[\text{BrO}^-][\text{BrO}_2^-] \quad \text{---(3)}$$

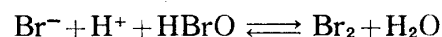
$$d[\text{BrO}^-]/dt = 2k_1'[\text{BrO}_2^-][\text{Br}^-] - k_2[\text{BrO}^-][\text{BrO}_2^-] \quad \text{---(4)}$$

3・2 臭化物濃度の影響

臭化物濃度の増加にともなう反応(a)の速度は増加することが見いだされた。しかし、その生成機構を(a)式だけで説明するには不十分であるため、次の式が存在すると仮定することにより説明できると思われる。



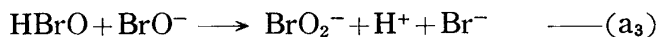
ハロゲンと次亜ハロゲン酸との反応はいくつかの連続的の反応の中の一つとして Skrabal's の反応機構に明らかにされている⁸⁾。ここでは反応に寄与する臭化物の濃度が非常に低いため、かなり高い速度定数が必要であると思われる。また、臭化物添加による反応速度の増加は次の平衡式により説明されるであろう。



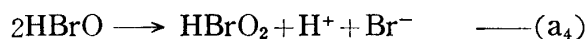
3・3 pH の影響

pH の増加にともない反応速度は減少した。このことは二つの連続的の反応のどちらかが

2つの陰イオンの間で起こらないとすると, 明らかにそのイオン強度は反応速度に影響がないと考えられる. もし反応(a)が次のように起こるとすると



反応速度は $\text{pH} = \text{p}K_D = 8.7$ で最大になる^{9), 10)}. ここで K_D は次亜臭素酸塩の解離定数である. 著者は反応(a₁)が全体的な分解の際に起こるか, あるいは主な反応が反応(a₁), (a₂), (a₃)をともなって(a₄)のような二つの不解離な次亜臭素酸分子の間で起こるかを仮定したが, pH領域と臭化物濃度が限定できないため不可能であることがわかった.



そこで, 次亜臭素酸塩と亜臭素酸塩とが2つの不解離酸分子を含む反応をともなって同時に起こると仮定することによって説明されることが明らかになった.

3・4 速度定数と反応次数

速度定数はそれぞれ微分法から求めた. 温度が 10°C 上昇するにつれて速度定数 k は 2.3~3.5 倍, また臭素濃度が 0.05N 増すごとに約 1.5 倍と増加している. これは塩類総濃度, イオン強度などによる影響があったものと考えられる.

速度定数と絶対温度の関係を図3に示す. これより活性化エネルギー, 頻度因子を求め

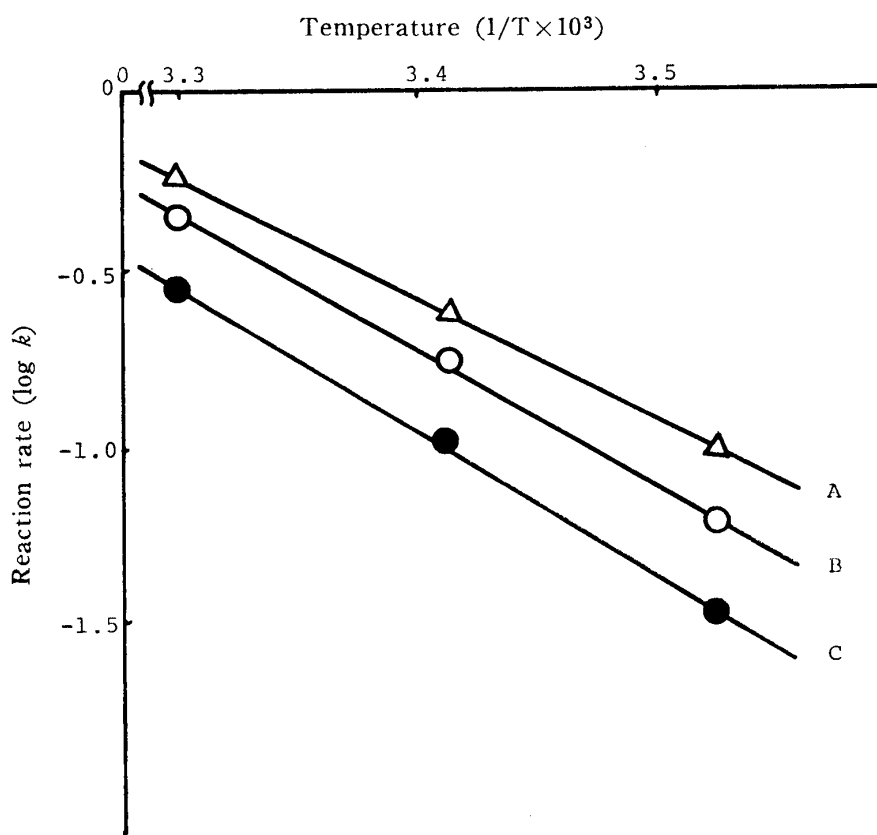


Fig. 3. The relationship between temperature and reaction rate.
A: 0.35N-Br₂, B: 0.30N-Br₂, C: 0.25N-Br₂

た (Table 1). また, 同時に求めた時間に関する反応次数 n_t の平均値は 3.17 となった. n 次の反応の一般的速度式は

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt$$

ただし, t : 時間, a : 初濃度, x : 反応量

であるから時間 t と BrO^- 濃度の $1-n=-2.17$ との関係は直線となる.

Table 1. Energy of activation and frequency factor.

Concentration of bromine (N)	Energy of activation (kcal/mole)	Frequency factor ($\text{l}^2/\text{sec}^2 \cdot \text{mole}$)
0.25	4.16	6.14×10^5
0.30	4.00	5.81×10^5
0.35	3.50	5.01×10^5

次に補正法により BrO^- の初濃度を仮定し, 温度別にその初濃度における反応速度を求めて Letort の濃度に関する反応次数 n , 2.85 の値を得た. $[\text{BrO}^-]^{-1.85}$ と時間との関係も

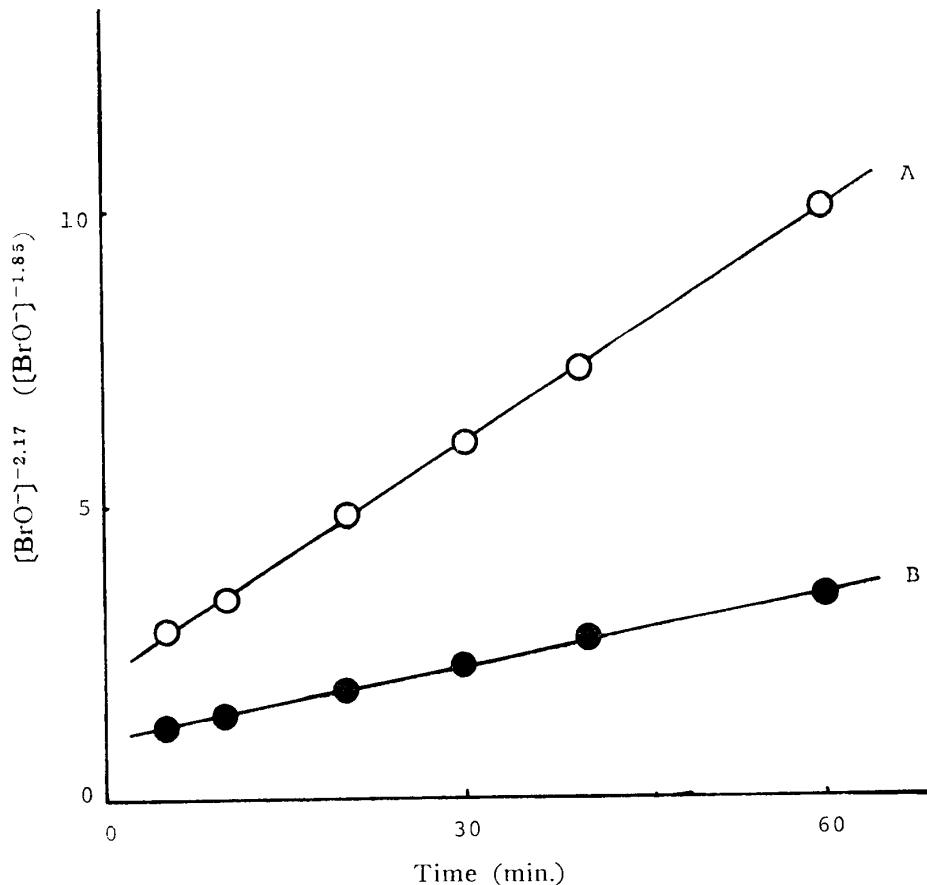


Fig. 4. Changes of $[\text{BrO}^-]^{-2.17}$ and $[\text{BrO}^-]^{-1.85}$.
A: $n=3.17$, B: $n=2.85$

直線となるので初期における反応次数は2.85と言える. すなわち, 反応が進行するにつれ速度は減少し, ある反応中間体が抑制作用するものと思われる. それぞれ, 初速度から微分法で $[\text{BrO}^-]$ の反応次数を求めた. ただし, $[\text{BrO}^-]_0 < 0.074 \text{ mol/l}$ である. ここで $[\text{BrO}^-]_0$ は BrO^- の初濃度である. その結果は BrO^- について3.17次, また, 補正法

により 2.85 次となった。すなわち、

$$-d[\text{BrO}^-]/dt = k_{3.17}c^2[\text{BrO}^-]_0^{3.17} \quad \text{あるいは}$$

$$-d[\text{BrO}^-]/dt = k_{2.85}c^2[\text{BrO}^-]_0^{2.85}$$

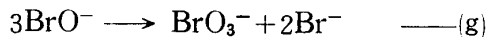
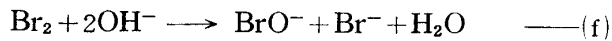
ただし、 c ：分析で得られた遊離次亜臭素酸塩濃度
積分して

$$[\text{BrO}^-]^{-2.17} = 2.17c^2k_{-2.17}t + [\text{BrO}^-]_0^{-2.17} \quad \text{あるいは}$$

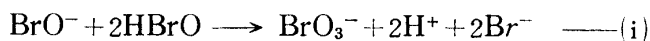
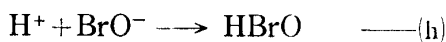
$$[\text{BrO}^-]^{-1.85} = 1.85c^2k_{-1.85}t + [\text{BrO}^-]_0^{-1.85}$$

それぞれ、 $[\text{BrO}^-]^{-2.17}$ あるいは $[\text{BrO}^-]^{-1.85}$ と反応時間 t (min.) とを表わしたのが図 4 である。この直線の傾きからそれぞれ、 $k_{-2.17}$ 、 $k_{-1.85}$ が得られる。

また、反応次数が約 3 であるこの反応式は



となる反応式が考えられるが、式(g)が律速段階ならば中間生成物 BrO_2^- が生じないため不適當である。さらに BrO_3^- 生成反応に際し、pH がある程度影響を及ぼすため酸性においては次式が考えられる。



4. 総 括

次亜臭素酸塩の分解は次亜臭素酸塩と亜臭素酸塩の濃度変化を測定することにより解明できる。その結果、二つの二次連続反応、すなわち亜臭素酸塩の生成、次亜臭素酸塩と亜臭素酸塩との比較的敏速な反応により説明できると思われる。考えられうる pH 領域において、反応が不解離酸分子と他の陰イオンとの間で起こるといふ仮定は実験的証明はなされていないが遊離臭素かあるいは二つの非荷電分子酸を含む反応を仮定することにより説明されるであろう。

この他、以下のことが言えると思われる。

- (1) BrO^- が BrO_3^- に分解する反応は BrO_2^- を中間生成物とする逐次反応である。
- (2) BrO_3^- の生成速度は BrO^- の濃度増加と温度上昇により大きくなる。
- (3) BrO^- が BrO_3^- に分解する反応は進行するにつれて速度は減少する。これは反応中間体の抑制作用によるものと思われる。

参 考 文 献

- 1) 愛甲博美：岡山理科大学紀要第14号，67~73 (1978)。
- 2) H. Kretzschmar：Z. Elektrochem., 10, 789 (1904)。
- 3) H. A. Liebhafsky and B. Makcwer：J. Phys. Chem., 37, 1037 (1933)。
- 4) R. M. Chapin：J. Am. Chem. Soc., 56, 2211 (1934)。

- 5) C. F. Prutton and S. H. Moron: J. Am. Chem. Soc., **57**, 1652 (1935).
- 6) J. Clarens: Compt. rend., **157**, 216 (1913).
- 7) C. N. Hinshelwood: J. Chem. Soc., 694 (1947).
- 8) A. Skrabal: Z. Elektrochem., **40**, 232 (1934).
- 9) E. A. Shilov: J. Am. Chem. Soc., **60**, 490 (1938).
- 10) L. Farkas and Lewin: J. Am. Chem. Soc., **72**, 5766 (1950).

Fundamental Studies on Electrolytic Production of Bromate (II).

Reaction Rate of Bromate Formation

Hiromi AIKOH

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

(Received September 21, 1979)

The kinetics of the decomposition of hypobromite solutions were investigated in a limited range of pH and initial concentrations by measuring the change of concentration of both hypobromite and bromite. The results can be satisfactorily explained on the basis of two second-order consecutive reactions, the first involving the formation of bromite, and the second a comparatively fast reaction between bromite and hypobromite.

In the pH range considered, the assumption that the reactions take place exclusively between an undissociated acid molecule and an anion does not give satisfactory agreement with experiment. The better agreement is obtained by assuming reactions involving either free bromine or two uncharged molecules of acid.