塩素イオンの電解酸化生成物による金属硫化物の分解

吉森 孝良, 加藤 雅一*

(1972 年 7 月 9 日受理)

汚水などの中に、硫化物として存在する金属イオンを分解し、可溶性イオンの形にするための基礎的検討を行なった。すなわち塩素イオンを電解酸化して発生させた酸化剤を用いて、金属硫化物を酸化分解する方法を試みた。カドミウム、鉛、水銀(II)および銅(II)の硫化物について検討した結果、弱アルカリ性(pH 8)の1.5M塩化ナトリウム溶液中での、約100 mAの電解電流による約5分間の電解で、これらの硫化物の約 1×10^{-4} mol/50 mlがほぼ完全に分解した。この分解における見かけ上の電流効率は約55~70%であった。この方法は連続分析における試料処理法として利用でき、またその際の電解液として海水を用いることも可能と思われる。

次に強酸性溶液中で塩素イオンを電解酸化するときの電流効率を、電流-電位曲線から測定し、電流密度が $0.1 \sim 90$ mA/cm²の範囲で100%の電流効率が得られることがわかった。またpH 8程度の溶液中では、塩素イオンの酸化の電流効率はやや低くなること、および硫化物の分解に対して作用している物質は次亜塩素酸イオンであることを、電位-pH図などから推定した。

1 緒 言

現在、汚水などの試料中の連続分析においては、溶解しているイオン種のみを検出し定量することは容易であるが、硫化物あるいは有機物と結合したような重金属を連続分析するための、適当前処理法は見あたらない。また一般の化学分析においても簡単な試料処理法は重要である。このような試料処理の一方法として、電解酸化により発生させた酸化剤を用いて、たとえば金属硫化物などの非イオン性物質を酸化分解し、その金属イオンにする方法の可能性について、基礎的検討を行なった。

電解発生させる酸化剤としては、電量滴定のときの電解液として検討されたもののうち、塩素イオンを電解酸化して得られる塩素^{1)~5)}の利用を検討した。すなわち試料硫化物を分解するときの各種電解条件とか、電解所要時間あるいは見かけ上の電解効率を測定した。またこの酸化剤で分解させる試料硫化物としては硫化カドミウム、硫化鉛、硫化水銀(II)** および硫化銅(II)** について検討した。ここでは、沈殿生成直後の硫化物について検討したので、実際の汚濁水などの場合とは状況がやや異なっているが、本研究は基礎的検討であり、実験条件を一定にするために、このような方法を採用した。そ

の結果、前記の硫化物はいずれも比較的容易に分解できることがわかった。

塩素イオンを電解酸化するときの電流効率は、あまり正確には測定されていなかったもので、これについて一応の検討を加えた。また本研究で採用した条件下で、硫化物の分解に対して働いている塩素化合物を、電位-pH図をもとにして考察した。

2 試薬ならびに実験装置

2.1 試 薬

試薬はすべて特級品を用い、特別な精製は行なわなかった。溶液の調製は以下のとおりである。

標準金属塩溶液：塩化カドミウム、硝酸鉛、塩化水銀、硝酸銅からそれぞれ0.1Mの標準溶液を調製した。実験にはこれらを10倍に希釈して用いた。これらの溶液は、別に調製した標準金属塩溶液で標定したEDTA標準溶液により標定した。

緩衝溶液：有機酸を用いる一般の緩衝溶液では、有機酸が酸化されて不適当であったので、以下のような無機酸と塩とを用いて調製した。pH 2.0 (1Mリン酸溶液+1M水酸化ナトリウム溶液)、pH 3.6 (1Mリン酸溶液+1Mリン酸水素二ナトリウム溶液)、pH 5.6, 6.4 (1Mリン酸二水素カリウム溶液+1M水酸化ナトリウム溶液)、pH 8.0, 8.4, 9.2 (1Mホウ酸溶液+1M水酸化ナトリウム溶液)。

0.1Mヨウ素酸カリウム標準溶液：標準試薬ヨウ素酸カリウム(99.97%)より調製した。

0.1Mチオ硫酸ナトリウム標準溶液：使用にあたって

* 東京理科大学工学部：東京都新宿区神楽坂1丁目

** 以後水銀および銅の化合物はすべて2価のものを示す。

はその直前に5倍に希釈して0.02*N*溶液とした。これはヨウ素酸カリウム標準溶液で標定した。

EBT指示薬溶液, PAN指示薬溶液, ゼラチン0.5%溶液, でん粉指示薬溶液は, それぞれ常法によって調製した。

2.2 装 置

装置の概要は Fig. 1 に示した。ここでセルはパイレックスガラス製の二重のもので, 外部の定温そうから一定温度(25°C)の水を通して溶液を定温度に保った。陽極は平滑白金板(1×1 cm)であり, 陰極は直径0.5 mm, 長さ4.6 cmの白金線をコイル状に巻いたものである。この陰極は多孔性ガラス隔膜(G4)を底部に付けた直径1 cmの管の中に取り付けた。

Fig. 1 Apparatus

a: Cell; b: Thermometer; c: Cathode compartment;
d: Cathode; e: Anode; f: Magnetic stirrer; g:
Constant current source; h: Thermostat

定電流電源は, 日本スタビライザー社 NC-310S 型を用い, ポーログラムの測定には, Beckman 社電気化学分析計 Electroscan 30 を, ガラス電極 pH 計は, 堀場 H-5 型を用いた。

3 実験方法

3.1 硫化物の沈殿生成と塩素イオンの電解酸化

容量 100 ml の二重セルに 25°C の一定温度の水を循環する。このセルに約 0.01*M* 金属塩標準溶液 10 ml と約 0.1*M* 硫化ナトリウム溶液 1 ml を加え, マグネチックスターラーにより約 5 分間かき混ぜて硫化物を生成させる。次に 5.0*M* 塩化ナトリウム溶液 15 ml と緩衝溶液 5 ml を加えて, 水で全溶液量を約 50 ml にする。このとき, イオウイオンよりも金属イオンがわずかに過

剰になるように, イオウイオン溶液の濃度は 0.1*M* よりわずかに低いものを用いた。したがって電解開始前, 被電解溶液中には遊離のイオウイオンが存在していない状態にした。陰極液は電解液と同濃度の塩化ナトリウム溶液であり, この液面は陽極液面より高くして分解生成した金属イオンの混入を避けた。

電解は, 定電流電源からの定電流で一定時間行なった。

3.2 分解した硫化物の定量

一定時間電解後, 電解液の pH を希塩酸または希酢酸を硫化物の種類により適宜用いて, pH 3 から 4 に調整する。残留している固形物を No. 5A 沓紙を用いて除去後, カドミウム, 鉛はポーラログラフ法, 銅⁶⁾, 水銀⁶⁾はキレート滴定法により定量した。この操作中, 硫化物と塩素を含む電解液との電解後の接触時間はほぼ 5 分間で, この時間はなるべく一定にするよう注意した。

ポーラログラフ法を用いる場合は, 沓液を 100 ml メスフラスコにとり, 0.5% ゼラチン溶液 2 ml を加えてから水で 100 ml に希釈し, 常法により定量した。カドミウムおよび鉛の半波電位は, それぞれ -0.64 および -0.45V *vs.* SCE であった。

キレート滴定法を用いる場合は, 沓液を 300 ml 三角フラスコにとり, 水銀イオンのときはマグネシウム-EDTA 錯体を用いた置換滴定法によった。被滴定溶液の pH は 10 に調整し, 指示薬として EBT を用いた。銅イオンの定量には PAN 指示薬を用い, 溶液の pH は 4 から 6 の間で EDTA を用いた直接滴定法によった。

また, 本実験の分解量については, 硫化物を生成させるときはイオウイオンよりも金属イオンが過剰になるように加えているから, 硫化物の生成に関与しなかった金属イオンの量をから試験値として差し引き, 真の分解量を求めた。

4 結果と考察

4.1 電解条件の硫化カドミウム分解量に及ぼす影響

4.1.1 食塩の濃度の影響 はじめに硫化カドミウムを用いて, 3 に述べた方法により一定電流量で塩素イオンを酸化し, 硫化物沈殿と反応させたときの電解液の塩化ナトリウムの濃度が, 硫化カドミウムの分解に及ぼす影響を検討した。すなわち塩化ナトリウム濃度を 0.5*M* から 3.0*M* まで変化させて, 電解液の pH を 8.0, 電解電流 100 mA, 温度 25°C の条件で 4 分間電解酸化を行なったのち, 分解した硫化カドミウムの量を求めた。結果を Fig. 2 に示した。これより, 電解液の塩化ナト

Fig. 2 Effect of NaCl concentration on the amount of decomposed CdS

Electrolyte : NaCl 0.5~3.0M, pH 8.0 (H₃BO₃-NaOH buffer), 25°C; Current of electrolysis : 100 mA; Time of electrolysis : 4 min

リウム濃度は 1.0~2.0M あればじゅうぶんであることが認められた。これ以後の実験は、塩化ナトリウム濃度をすべて 1.5M とした。なお、塩化ナトリウムの濃度が大きいとき、やや分解量が低下しているが、これは硫化物沈殿の凝集がよく進行し、反応に長時間を要するようになったためと思われる。

4.1.2 電解液の pH の影響 次に 2.1 に示した緩衝溶液を用いて、電解液の pH を 3.6 から 9.2 まで変化させて、硫化カドミウムの分解量に及ぼす溶液の pH の影響を検討した。塩化ナトリウム濃度は 1.5M、液温 25°C、電解電流 100 mA で 4 分間電解を行なった。この結果は Fig. 3 に示したとおりで、pH が高いほど若干分解量は低下する傾向はあるものの、あまり大きな差はないといえる。なお、Fig. 3 中の pH の値は 1.5M 塩化ナトリウム中での実測値である。

4.1.3 反応温度の影響 電解液の温度を 10°C から 50°C まで変化させて塩化ナトリウム濃度 1.5M、pH 8.0 で硫化カドミウムについて、その分解量を求めた。電解電流および時間は前と同じとした。その結果、この範囲では温度の影響は認められなかった。

4.1.4 電流密度 電解のときの電流密度の影響については、硫化カドミウムの分解のとき電気量を 24 クーロンと一定に決めて (100 mA, 4 分間の電解に相当する)、電流密度を 20 から 80 mA/cm² の間で変化させ、電解時間もこれに相応して変化させた。その結果、Fig. 4 のように電流密度が高いほど分解量はわずかに多くなる傾向を示したが、大きな変化は認められなかった。

Fig. 3 Effect of pH on the amount of decomposed CdS

Electrolyte : NaCl 1.5M, inorganic buffer materials 0.1M, 25°C; Current of electrolysis : 100 mA; Time of electrolysis : 4 min

Fig. 4 Effect of current density on the amount of decomposed CdS

Electrolyte : NaCl 1.5M, pH 8.0 (H₃BO₃-NaOH buffer), 25°C; Amount of electricity : 24 coulombs

4.2 各種硫化物の分解量と酸化剤の発生量

硫化カドミウムの分解量と電解時間との関係について 1.5M 塩化ナトリウム、pH 8.0 の電解液を用いて電解電流 100 mA (50 mA/cm²) のとき、1 分間から 6 分間の電解時間において、その時の分解量を測定した。その結果は Fig. 5 のように、約 8×10^{-5} mol が 5 分間で分解し、カドミウムイオンになった。縦軸約 9 のところの横線は最初に加えたカドミウム量から、から試験値を差し引いた値で、電解液中に最初に存在していた硫化カドミウムが全量分解したときの金属イオンの量に相当す

Fig. 5 Relation between the amount of Cd^{2+} dissolved by the decomposition of CdS and the time of electrolysis

Electrolyte : NaCl 1.5M, pH 8.0 (H_3BO_3 - NaOH buffer), 25°C; Current of the electrolysis : 100 mA

Fig. 7 Relation between the amount of Hg^{2+} dissolved by the decomposition of HgS and the time of electrolysis

Electrolyte : NaCl 1.5M, pH 8.0 (H_3BO_3 - NaOH buffer), 25°C; Current of electrolysis : 100 mA

る。以下の硫化物についても同様である。

硫化鉛の分解について硫化カドミウムと同様のことを検討した結果は Fig. 6 のようになった。5分間の電解で、約 9×10^{-5} mol が分解した。硫化第二水銀については Fig. 7 のようになり、5分間の電解でその約 1×10^{-4} mol が分解した。硫化第二銅については Fig. 8 のとおりで、6分間でその約 8.5×10^{-5} mol が分解したことが認められた。

また、これらの4種類の硫化物について Fig. 5~8 から明らかなように、多少の違いはあっても電解時間が6分間以後はほぼ完全に分解したことが認められる。Fig.

Fig. 6 Relation between the amount of Pb^{2+} dissolved by the decomposition of PbS and the time of electrolysis

Electrolyte : NaCl 1.5M, pH 8.0 (H_3BO_3 - NaOH buffer), 25°C; Current of the electrolysis : 100 mA

Fig. 8 Relation between the amount of Cu^{2+} dissolved by the decomposition of CuS and the time of electrolysis

Electrolyte : NaCl 1.5M, pH 8.0 (H_3BO_3 - NaOH buffer), 25°C; Current of electrolysis : 100 mA

5~8 について硫化物が完全に分解するにしたがい、分解の速度が減少する傾向、すなわち曲線が指数関数的になる傾向がある。これは特に硫化第二銅の場合 (Fig. 8) に著しい。この理由は、電解中溶液をかき混ぜているので、未分解の硫化物がセル壁 (液面や液面近く) に付着して、溶液との接触が不完全になるのが最大の原因と思われる。なお、Fig. 8 の点線の部分は、2倍量の硫化銅を電解したときのものである。

硫化物の種類により同一電解時間における沈殿の分解量が異なるのは、硫化物の種類によるものもあるが、ま

た沈殿の状態が異なる（硫化カドミウムはコロイド状など）ことなど、種々の要素がからみあっているものと思われる。しかしいずれにせよ実際試料に対しても一定時間の電解で、どの硫化物も完全に分解するような条件を決めることは、それほど困難ではないであろう。

さらに Fig. 5~8 において、曲線が立ち上がる、すなわち硫化物が分解しはじめるまでにある程度の酸化剤の蓄積が必要のようにみえる。この現象は本来酸化されやすい硫化銅において最も小さく、また硫化カドミウムにおいて著しい。この原因はまだ明らかにできなかったが、各種硫化物の溶解度積と、この現象の程度とは一致していないこと、および分解がはじまるまでの時間の長短と、沈殿が完全に分解するまでの時間とが同じ傾向にあることから考えて、これら硫化物の沈殿の物理的性状を含めた安定性が関係していると考えられる。

4.3 発生酸化剤の量と硫化物の分解量

1.5M 塩化ナトリウム、pH 8、25°C の電解液のみを 100 mA の電解電流で、塩素イオンを電解酸化したときに発生した酸化剤を定量した。この結果を Fig. 9、曲線 b に示した。実験方法は発生した酸化剤を含む電解液を酸性にしたのち、ヨウ化カリウムの一定量を加え、遊離したヨウ素を 0.02N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する方法⁷⁾ によった。Fig. 9 の縦軸は当量 (equiv.) であ

Fig. 9 Relations between the amounts of electricity and the oxidant produced (a, b), and those between the amounts of electricity and the sulfides decomposed (c~f)

a : Calculated; b : Observed; c : CuS; d : HgS; e : PbS; f : CdS

り、直線 a は電解に使用した電流量がすべて酸化剤の発生に利用されたと仮定したときの電流効率の計算値である。この滴定により、この実験条件のもとでの酸化剤発生電流効率を求めると 91% であった。

次に使用した電流量と硫化物の分解した量との関係を Fig. 9 の c~f に示した。c, d, e, f はそれぞれ硫化銅、硫化水銀、硫化鉛、硫化カドミウムについての直線である。硫化物の分解が Me を 2 価の金属としたとき 最低限

の反応が起これば、金属イオンが硫化物から溶出するはずであり、1 mol の硫化物が分解して、全金属イオンが硫化物から溶出するためには最低 2F の電流量が必要である。Fig. 9 の c~f はそれぞれの金属硫化物が横軸の電流量で実際にどれだけ分解しうるかを示す Fig. 5~8 から計算したものである。Fig. 9 から 100 mA、5 分間の電解において、これら硫化物を分解するに要した電流効率を求めてみると、反応が式 (1) によると仮定すると、銅、水銀、鉛、カドミウムについてそれぞれ 69, 64, 60, 54% であった。また発生した酸化剤（直線 b）に対する、これらの硫化物の分解の効率として計算すると、それぞれ 76, 71, 66, 60% であった。これらの結果は、電流効率としては低い値であるが、実際には遊離イオウの酸化が同時に起こっていると考えられるので、この遊離イオウの酸化まで計算に入れたときの電流効率は直線 b に近いであろう。

なお、Fig. 2 で示したように、塩化ナトリウム濃度が 0.5M でも硫化物の分解量が極端には低下しないこと、および Fig. 3 のように pH 8.5 まではその分解量がほとんど一定であることから、この場合の電解液として海水を利用することも可能と思われ、汚水処理の分野でこのような方法を用いることも考えられる。

4.4 塩素イオンの酸化の電流効率

塩素イオンの電解酸化の電流効率を塩化ナトリウム溶液を電解酸化したときの電流-電位曲線から求めた。

実験方法は Fig. 1 のセルを用い、陽極には 0.067 cm² の微小白金線を、陰極には Fig. 1 と同じものを用いた。参照電極として (ruggin-capillary-硝酸カリウム寒天ゲル-飽和硝酸カリウム溶液-硝酸カリウム寒天ゲル-飽和塩化カリウム溶液-Beckman ファイバー型カロメル電極) と液絡をして、参照電極からの塩素イオンの流出を防いだ。電流-電位曲線の測定は Electroscan 30 を使用して一定電流を印加し、その電流値に対する

作用陽極の電位を同装置で測定した。電解液は、 $1.5M$ 塩化ナトリウムを用いその pH 調節には 2.1 に述べたものと同一の無機系の緩衝溶液を用い、それぞれの pH は 25°C で測定した。

この結果は Fig. 10 および 11 に示した。図の a は $1.5M$ 塩化ナトリウム, $1M$ 過塩素酸の電解液の場合であり, b はこれに対する $1.5M$ 硝酸ナトリウム, $1M$ 過塩素酸を用いたから試験曲線である。Fig. 10 は約 $0.1 \sim 3 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度に対する陽極電位, Fig. 11 は約 $1 \sim 90 \text{ mA/cm}^2$ に対する電位を示した。

これらの塩素イオンの酸化曲線とから試験曲線である

Fig. 10 Current-potential curves

a : Electrolyte : $1.5M$ NaCl, $1M$ HClO_4 (25°C); b :
Electrolyte : $1.5M$ NaNO_3 , $1M$ HClO_4 (25°C)

Fig. 11 Current-potential curves

a : Electrolyte : $1.5M$ NaCl, $1M$ HClO_4 (25°C); b :
Electrolyte : $1.5M$ NaNO_3 , $1M$ HClO_4 (25°C)

水の酸化曲線との比較から、この液性で塩素イオンを電解酸化するときの電流効率は、 $0.1 \sim 90 \text{ mA/cm}^2$ の範囲にわたって 100% とみなされる。またほかに、2.1 に述べた緩衝溶液を用いて pH 2~9 についても電流-電位曲線を求めたが、これらの液性では再現性のある酸化曲線を得ることはできなかった。この理由は白金板上の酸化皮膜の生成と白金の溶出による電極の不安定性、副生成物の陽極酸化反応など定常状態を得ることが困難であるためと考えられる。定常状態への到達を早めるために白金回転電極を用いたが同様に酸化曲線を得ることはできなかった。しかしこれらの実験における定性的な観察によれば、pH の上昇にしたがってから試験曲線は負の電位の方向に、また塩素イオンの酸化の電流-電位曲線は正の電位のほうに平行移動する傾向があった。これらの結果は、から試験の曲線については Convers¹³⁾ が種々の pH で測定した水の電解酸化に関する曲線と、また塩素イオンの酸化については Poulvex¹²⁾ が示した塩素イオンの酸化電位と pH との関係と、それぞれ傾向はよく一致している。

酸性溶液中で塩素イオンを電解酸化し、生成した塩素を使用する電量滴定法はかなり利用されているが、その場合白金極の溶解や電流効率に注意すべきであるといわれている¹⁴⁾。しかし Fig. 10 および 11 のときの電極電位の安定性と曲線の形状などから考えて、少なくとも試料物質の塩素との反応速度がじゅうぶん大きければ、この電解液を用いる電量滴定では、かなり広範囲の電流密度にわたって、100% の電解効率が得られると考えてよいであろう。

本実験では中性付近の液性、特に弱アルカリ溶液中での電解であり、電解の結果発生する酸化剤が遊離塩素のみでなく、次亜塩素酸や塩素酸の生成などの副反応が起きていることが考えられる。また、水の電解による酸素の発生もあるものと思われる。本実験で有効に働くと思われる酸化剤は、以上のように多数のものが考えられ^{8)~12)}、実際の硫化物の酸化反応を明らかにするには至らなかった。しかし、Poulvex¹²⁾ により作成された塩素についての pH と電位の平衡図から pH 0 から 3.2 ではまず塩素イオンから遊離塩素が発生し、これより高い電位では遊離塩素から次亜塩素酸が発生する。pH 3.2 から 7.5 では塩素イオンから次亜塩素酸が発生し、pH 7.5 から 14 までは、塩素イオンから次亜塩素酸イオンが発生する。また pH-電位-イオウイオン濃度(pS)の状態図も¹⁵⁾、硫化カドミウムについて描いて検討してみたが、結論はほぼ同じであった。すなわちここで採用した条件下では、硫化物の分解に関与したイオンは、お

もに次亜塩素酸イオンであると思われる。

5 総 括

カドミウム、鉛、水銀および銅の2価重金属硫化物を、食塩溶液を電解酸化して生成した酸化剤で分解するときの条件を基礎的に検討し、汚濁水ないし汚濁海水の連続分析における試料前処理法として応用できるかどうかを調べた。その結果約 $10^{-4}M$ の上記金属硫化物は、数分間の電解によって完全に分解することがわかった。

電解時の溶液の条件などにつき検討したところ、電流密度は 20 から 80 mA/cm^2 の範囲では大きな変化はなかったが、低電流密度で電解すると電解時間が長くなるので、なるべく高電流密度のほうがよいと思われる。試料溶液の pH が 9.2 および 2.0 では若干分解量が小さくなるが、3~8 で最高値を示し、液温は通常の場合であれば影響がないので、実際の汚水や汚濁海水などへの応用が可能であるという見通しを得た。

また塩素イオンを電解酸化するときの電流効率、電解液の pH が約 0 のとき 100% であるが、pH が上昇するとその効率が低下することを示した。

文 献

- 1) P. S. Farrington, E. H. Swift : *Anal. Chem.*, **22**, 889 (1950).
- 2) J. N. Pitts, D. D. Deford, T. W. Martin, E. A. Schmall : *ibid.*, **26**, 628 (1954).
- 3) E. C. Olson : *ibid.*, **32**, 1545 (1960).
- 4) A. Liberti, P. Lazzari : *Ricerca sci.*, **26**, 825 (1956); *Chem. Abstr.*, **59**, 9930 (1956).
- 5) P. S. Farrington, W. P. Schaffer, J. M. Dunham : *Anal. Chem.*, **33**, 1318 (1961).
- 6) 上野景平 : “キレート滴定法”, p. 253, 268 (1962), (南江堂).
- 7) 平野四蔵 : “工業分析化学実験”, 上, p. 279 (1969), (共立出版).
- 8) 永井 隆, 武井 武 : 電化, **24**, 557 (1956).
- 9) 今川 博 : 同上, **20**, 571 (1952).
- 10) 亀山直人 : “電気化学の理論及応用”, 下, p. 439, 514, 524 (1940), (丸善).
- 11) 武井 武 : “実験電気化学”, p. 390, 405 (1955), (丸善).
- 12) M. Poulvex : “Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous Solutions”, p. 590 (1966), (Pergamon Press).
- 13) M. Convers : *Bull. Soc. Chim. France*, **1959**, 792.
- 14) J. J. Lingane : “Electroanalytical Chemistry”, p. 555 (1958), (Intersci. Pub., New York).
- 15) 加藤正義 : 本誌, **18**, 1414 (1969).

☆

Decomposition of the metal sulfides with electrolytically generated oxidant in sodium

chloride solution. Takayoshi YOSHIMORI and Masakazu KATO* (*Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, Shinjuku-ku, Tokyo)

In order to decompose and ionize heavy metal sulfides in waste water, the use of electrolytically generated chlorine compounds was investigated.

About 1×10^{-4} mol of a metal sulfide (for example, cadmium sulfide) was precipitated in a cell (Fig. 1), and sodium chloride solution and buffer solution (phosphate buffer for pH 2~7 and borate buffer for pH 8~9.2) were added to the cell. The mixture was then electrolyzed for various time intervals with a constant current, and the generated oxidant was allowed to react with the sulfide. After the electrolysis, the electrolyte was acidified with hydrochloric acid or acetic acid (to pH 3~4), and solid substances were removed by filtration. The quantity of the dissolved metal ion was determined either polarographically or complexometrically.

The effects of several factors on the efficiency of the decomposition were examined. The temperature and pH of the electrolyte did not affect appreciably the decomposition of the sulfides investigated. Sodium chloride solution of 1~2 M was the favourable electrolyte for the present purpose (Fig. 2). The amount of the sulfide decomposed increased slightly, when the current density was increased.

About 1×10^{-4} mol of cadmium, lead, mercury (II), or copper (II) sulfide in 50 ml of the electrolyte could be decomposed and ionized with the electrogenerated oxidant. The decomposition was completed within 5~7 min of the electrolysis at a constant current of 100 mA (Fig. 5~8).

If the decomposition products of a metal sulfide are assumed to be the metal cation and sulfur, one mole of the sulfide should consume 2 F of electricity, where F is the Faraday constant. The apparent current efficiency calculated from the above relation was only 55~70% indicating that the sulfur had been further oxidized (Fig. 9). The oxidation product(s), however, could not be identified.

The species of the electrogenerated oxidants were also inferred from the pH-potential diagram of the chlorine-chloride system and from the pH-potential-pS diagram of cadmium sulfide; the most probable species acting in the oxidation of the sulfide in neutral or weakly basic solutions is hypochlorite ion.

All the results obtained in this investigation show that aqueous suspensions of heavy metal sulfides containing chloride ion can be decomposed continuously, suggesting that the sea water may be useful for the electrolyte.

Finally, the current efficiency for the electrogeneration of chlorine in acid solution was measured in a 1.5 M sodium chloride-1 M perchloric acid mixture. The current potential curves of the solution (Figs. 10, 11) indicated that 100% efficiency can be expected in the above-mentioned electrolyte over a wide range of the current density ($0.1 \sim 90 \text{ mA/cm}^2$).

(Received July 9, 1972)