

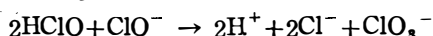
クロレート生成反応速度定数の若干の測定

横 山 辰 雄

Measurements of the Velocity Constant of Chlorate Formation.

Tatsuo YOKOYAMA

The velocity constant of the reaction :



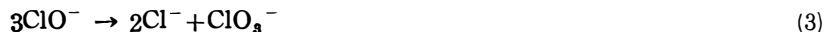
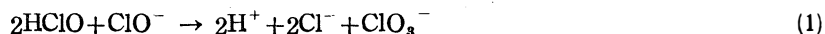
that is, K in the formula :

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

was measured at 25°C, the total sum of the concentrations of the constituents being 3.42 or 4.81 (mole/l). K increased with time.

1. 緒 言

いわゆる徴酸性法におけるクロレート生成反応の機構は Foerster 以来の通説により



で、(1) が律速段階とされる。この (1) の速度定数、即ち $-d\text{C}_{\text{ClO}^-}/dt = K\text{C}_{\text{HClO}}^2 \text{C}_{\text{ClO}^-}$ の K については Foerster¹⁾, Sand²⁾, Knibbs³⁾ ら、今川^{4), 5)} の測定がある。K は温度により変るのは勿論であり、なお液のイオン強度の影響を強く受けるので、上記測定値はいずれも別報⁶⁾ の場合は用い得ない。よってこの測定を行った。測定範囲は狭いが一つの“ノート”としてあえて報告する。

2. 実験操作及び結果

予め 10°C 前後で電解して NaClO を含ませた食塩水を定温水槽で 25°C にし、これに 25°C の稀塩酸 (0.3~0.6N) を加えて多量の NaCl が共存する HClO と NaClO の混合水溶液を製し測定を開始する。30min (場合により 60min 等) 毎に試料を採り $\text{C}_{\text{NaClO}} + \text{C}_{\text{HClO}}$ (C は添字の物質の濃度) を測定する。 C_{HClO} はそのつどは測定せず t (time)=10min の時と実験終了時との 2 回測定した。これは殆ど等しい。その平均値を計算に用いた。(C_{HClO} は塩酸添加前の液容積、添加酸の容積と濃度、NaClO を含ませるための予備電解の時の塩素逸散量 (逸散するのはすべて Cl₂ と仮定) から一応計算で出す事もできる。この計算値も実測値と大体一致した)。分析用試料採取時刻を t₁, t₂, … とすると、K としては t₁ → t₂ の K, t₂ → t₃ の K, …… を計算した。結果の主要なものは表の如くである。一番はじめに電解する食塩水濃度を適当にして塩酸添加後の成分濃度の統計が 3.42 mole/l になるようにしたものと 4.81mole/l になるようにしたものとある。

3. 考 察

総濃度が 4.81 の時の方が 3.42 の時より (C_{ClO⁻} が同一程度の時) K が大と見受けられる。イオン強度が大の時 K が大という点は従来文献にある一般的傾向と一致するものである。その他に、あ

表

総濃度	C_{HClO}	C_{ClO^-}	K
3.42	0.0315	0.2080—0.1748	3.16
		0.1748—0.1491	3.33
		0.1491—0.1078	3.66
		0.1078—0.0919	3.96
		0.0919—0.0792	4.01
	0.0420	0.2020—0.1706	3.19
		0.1706—0.1174	3.53
		0.1174—0.0631	3.91
		0.0631—0.0410	4.06
		0.1770—0.0776	3.39
0.0637	0.0776—0.0496	3.68	
	0.0496—0.0309	3.90	
	0.1780—0.1112	3.86	
4.81	0.0638	0.1112—0.0675	4.09
		0.0675—0.0388	4.54

る一つの測定において時間の経過と共にKが増している事が見られる。食塩があまり存在せぬ場合に時間の経過と共にKの増す事は従来とも注目されたところである。この増加の原因が液の組成にある事は言うをまたぬであろう。何故にKが増すかについて¹⁾FoersterはNaClOの解離が進むため⁵⁾だとした。今川はCl⁻が副反応を呈するためと考え(Cl⁻不存の液から出発しても反応 $3\text{ClO}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^-$ の進行につれCl⁻が生じて来る)且Cl⁻のこの作用は“一種の可逆性を持つ”とした。今川によるとKが反応の進行につれて増すのは当初Cl⁻があまり存在せぬ(大体0.2mole/kg水程度以下)場合の事であって、当初よりNaClを濃く存在せしめるとKの増加

がない。当初よりNaClを濃く存在させた実験、或いは更にNaClO₃を加えた実験の結果、Cl⁻が濃い時はKはイオン強度のみによるという。この点本実験の結果と異なる。今川の実験は50°Cであり本実験は25°Cである。或いはこの温度の相違がKが増すか増さぬかの相違の原因であるのかも知れぬがこれはなお研究を要するところであろう。もしCl⁻が副反応を呈するものならば、Cl⁻が多くなる程(反応が進めばC_{Cl⁻}は増す)Kが大になっても、然るべきであろう。

4. 総括

$C_{\text{NaCl}} + C_{\text{HClO}} + C_{\text{NaClO}} + C_{\text{NaClO}_3} = 3.42$ または 4.81 mole/l (その大部分は食塩)なる溶液中における $2\text{HClO} + \text{ClO}^- = 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^-$ の反応の見掛けの速度定数、 $-dC_{\text{ClO}^-}/dt = KC_{\text{HClO}}^2 C_{\text{ClO}^-}$ のK、を25°Cで測定した。Kは反応の進行につれ増した。

実験に助力された北田明弘氏に深く感謝する。

文献

- 1) F. Foerster : J. pr. Chem., **63**, 141 (1901)
- 2) J. Sand : Z. physik. Chem., **50**, 465 (1905)
- 3) N. V. S. Knibbs, H. Palfreeman : Trans. Faraday Soc., **16**, 402 (1920)
- 4) 今川 : 電化, **20**, 25 (昭和27年)
- 5) 今川 : 電化, **21**, 520 (昭和28年)
- 6) 横山 : 本誌, **13**, 67 (昭和37年)

(昭和36年11月30日受付)