

簡單なる硝子製カロリメーターによる 化學反應の熱解析 (第一報)

堀 場 信 吉
馬 場 日 出 男

著者の一人堀場及び市川は¹⁾歴案並に水素間の光化學的結合の初期反應の研究を目的として化學分析を行ひ得ざる極めて短時間内に於る反應速度の變化を熱解析によつて測定する事に成功した。即ち反應による發熱量に従ひ反應系の溫度上昇を來らしその溫度の變化による壓力の變化を測定して反應速度を反應熱より間接に算出する方法である。市川はこの方法を應用して上述の光化學反應を尙詳細に研究し光化學反應の連鎖機構の實證並に定量的測定に始めて成功した。尙ほ市川及び高木²⁾はフオスゲンの光化學的合成に就て此の研究法を用ひて其の反應機構を論議し城野³⁾は酸素及び水素間の反應に應用して其の反應機構を研究しつゝある。

此の研究法の主旨は次に擧げる簡單なる數式を以つて示すことが出来る。

$$\frac{dT}{dt} - \frac{dT'}{dt} = \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt} = K \frac{dx}{dt} \dots \dots \dots (1)$$

$\frac{dT}{dt}$ は反應系の溫度の變化であつて實測によるものである。 $\frac{dT'}{dt}$ は反應系とその周圍との溫度の變化による冷却速度であつて $\frac{dT}{dt} - \frac{dT'}{dt}$ は反應系に冷却の伴はない場合の加熱速度である。Q は反應熱、W は反應系の熱容量であつて $\frac{dx}{dt}$ は反應速度である。今 Q 及び W を知り又反應器に特有の $\frac{dT'}{dt}$ なる冷却速度を

- 1) 本誌第一卷第二輯
- 2) 本誌第二卷第一輯
- 3) 次輯發表予定
- 4) 次輯發表予定

(堀場 信吉) 簡單なる硝子製カロリメーターに
(48) (馬場日出男) よる化學反應の熱解析 (第一報)

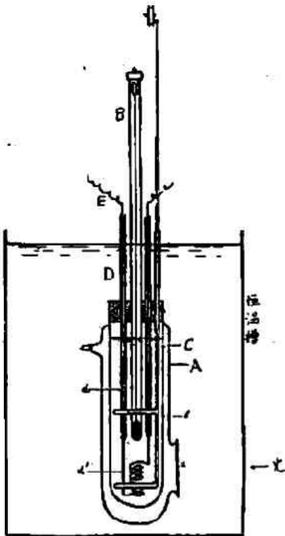
測定して置けば $\frac{dT}{dt}$ の實測により反應速度 $\frac{dx}{dt}$ を容易に求める事が出来る。反應が瓦斯系に於て行はれる場合 $\frac{dT}{dt}$ は直接測定する事が困難であるが理想瓦斯法則が當嵌ると云ふ假定の許に $\frac{dp}{dt}$ の測定から容易に $\frac{dx}{dt}$ の計算が出来る。此の如き化學反應速度の測定法を吾人は瓦斯反應速度の熱解析と稱したいと思ふ。

本研究に於ては液體系の化學反應に同様の反應速度の熱解析が行ひ得るゝや否やを研究したい目的で行つた。液體系の場合は適當なるカロリメーターを用ひる事によつて反應系の温度の變化 $\frac{dT}{dt}$ は直接に測定が出来る。然し $\frac{dT}{dt}$ の測定は瓦斯系の場合の $\frac{dp}{dt}$ の測定に如く極めて短い時間、例へば連鎖反應の場合の如く一秒の百分の一の程度の如き短時間の速度變化の測定には適當しない。従つて現在の處液體系の場合は瓦斯反應系の場合の如く急激なる反應速度の變化の測定には成功して居らないが本研究に於ては如何様の程度にこの熱解析法が利用せられ得るかを見る爲めに過酸化水素の水溶液の光分解に就て研究を試みた。

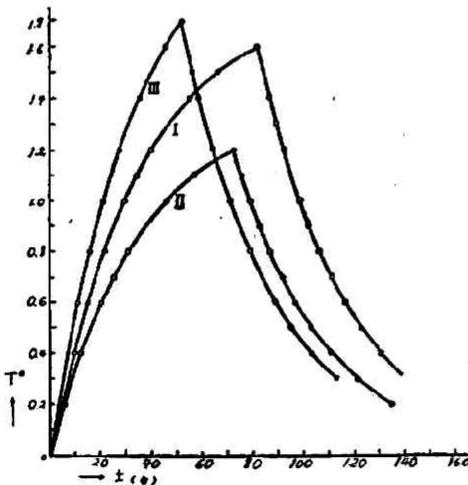
實驗の裝置並に其の方法

本研究に必要な反應系の $\frac{dT}{dt}$ の測定には簡單にして然かも正確なるカロリメーターを必要とする。即ち第一圖は其の裝置を示したもので A はデュワー瓶よりなるカロリメーターを恒温槽に浸したものである。光化學反應の研究の爲めこのデュワー瓶の内側の管即ち b は徑約 3 釐深さ約 15 釐の透明なる石英管で外側の管は並硝子からなり a なる石英板からなる窓を持つてゐる。B はベクマン寒暖計でその水銀球は a なる窓に達しない位置に置かれてある。C は徑約 2 釐の透明石英棒で作つた攪拌器で二つの輪を有してゐて機械的に上下に運動することによつてカロリメーター内の液體を攪拌する。D は加熱器であつて硝子管 (d) の先に付した白金線 (d') は螺旋の部分が徑 0.1 釐で眞直の部分が 0.5 釐であつて硝子管内で水銀により導線 E と接続されてゐる。この裝置を用ひて實驗を行ふには先づ一定量の水をカロリメーターに入れ加熱器にて既知の電流により加熱してそ

第一圖



第二圖



の $\frac{dT}{dt}$ を測定してこのカロリメーターの水當量 W を測る。然る後先に加へた水と同容量の過酸化水素液を加へて光分解を行はしめその場合の $\frac{dT}{dt}$ を測定し反應速度 $\frac{dx}{dt}$ を求めるのである。

カロリメーターの水當量

先づ加熱器の d' なる白金線の抵抗をホキートストーン橋によつて正確に求め然る後一定量の純水をカロリメーターの内に入れコルク栓の處をパラフィンで封じ寒暖計の讀みの差し支へない程度に於て成る可く深くカロリメーターを恒温槽の内に於て設置する。而して攪拌器を一定

の速度で運動せしめカロリメーター内の溫度が恒温槽のそれと一致した時に容量の大なる蓄電池を電源として正確なるアンメーターと抵抗器とを直列に連結して白金線 d' に一定の電流を通する。その瞬間から時間的に溫度の上昇 $\frac{dT}{dt}$ を實測する。或る時間の後電流を斷ち自然に冷却せしめその $\frac{dT}{dt}$ を讀む。但しベツクマン寒暖計の感度が常に約 40 秒の遅延があるから常にその時間的補正を行ふ必要がある。かくして得た

(50) (馬場信吉) 簡單なる硝子製カロリメーターによる化學反應の熱解析 (第一報)

溫度の時間的變化の曲線は第二圖に示す如くである。此の實驗に就て(1)式を應用するときは

$$\frac{dT}{dt} - \frac{dT}{dt} = -\frac{q}{W} \dots\dots\dots(1')$$

$\frac{dT}{dt}$ は溫度の上昇の曲線の正切から得られ $\frac{dT}{dt}$ は溫度の降下曲線即ち冷却曲線の正切から得られる。 q は單位時間にカロリメーターに與へたる熱量、 W は此のカロリメーターの全水當量であつて(1)式の $\frac{dx}{dt}$ は此の際一定の電流で加熱したのであるから1と見る可きである。

今冷却曲線に就て見るに凡ての實驗に就て極めてよくニュートンの冷却法則が當嵌る、即ち

$$-\frac{dT}{dt} = kT' \dots\dots\dots(2)$$

て示される。 k は一つの恒數である。従つて

$$-2.303 \log \frac{T}{T'} = kt \dots\dots\dots(3)$$

依つて(1')式は

$$\frac{dT}{dt} + kT' = -\frac{q}{W} \dots\dots\dots(4)$$

q は白金線の抵抗 R 及び通じたる電流 i から

$$0.2387i^2R = q$$

として計算が出来る。此處に於てカロリメーターの水當量 W は(4)式から容易に計算が出来る。

第 一 表 (實驗 I)

水	25°C 附近に於て	50 cc
電流	0.237	アンペヤー
抵抗	3.639	オーム
恒溫槽の溫度		25°C

(堀場信吉) 簡單なる硝子製カロリメーターに
(堀場日出男) よる化學反應の熱解析 (第一報)

(51)

上 昇				冷 却			No.	$\frac{dT}{dt} + kT' = \frac{q}{W}$
No.	t 分	T°	$\frac{dT}{dt}$	t' 分	T°	k		
1	4.31	0.200	0.04350	0	1.600	—	1	0.04350+0.00563=0.04913
2	9.30	0.400	0.03801	4.72	1.400	0.02812	2	0.03801+0.01126=0.04927
3	15.09	0.600	0.03236	7.37	1.300	0.02805	3	0.03233+0.01689=0.04925
4	21.30	0.800	0.02693	19.18	1.200	0.02820	4	0.02693+0.02252=0.04945
5	29.21	1.000	0.02125	16.66	1.000	0.02818	5	0.02125+0.02815=0.04940
6	34.21	1.100	0.01901	20.39	0.900	0.02817	6	0.01901+0.03096=0.04997
7	39.79	1.200	0.01603	24.57	0.800	0.02818	7	0.01603+0.03378=0.04981
8	54.40	1.400	0.01032	29.34	0.700	0.02815	8	0.01032+0.03941=0.04973
9	81.20	1.600	0.00481	34.81	0.600	0.02814	9	0.00481+0.04505=0.04986
				41.24	0.500	0.02817		
				49.23	0.400	0.02813		平均 0.04954
				59.33	0.300	0.02818		

平均 0.02815

第 二 表 (實驗 II)

水 25°C 附近に於て 50 cc
 電流 0.209 アンペヤー
 抵抗 3.699 オーム (25°C に於て)
 恒温槽の温度 25°C

上 昇				冷 却			No.	$\frac{dT}{dt} + kT' = \frac{q}{W}$
No.	t 分	T°	$\frac{dT}{dt}$	t' 分	T°	k		
1	5.81	0.200	0.03240	0	1.200	—	1	0.03240+0.00566=0.03804
2	12.00	0.400	0.02699	3.04	1.100	0.02830	2	0.02699+0.01133=0.03832
3	19.91	0.600	0.02130	6.42	1.000	0.02838	3	0.02130+0.01699=0.03829
4	24.90	0.700	0.01908	10.14	0.900	0.02831	4	0.01908+0.01982=0.03890
5	30.51	0.800	0.01609	14.32	0.800	0.02828	5	0.01609+0.02255=0.03874
6	45.09	1.000	0.01040	18.98	0.700	0.02835	6	0.01040+0.02832=0.03872
7	59.39	1.100	0.00750	24.36	0.600	0.02839	7	0.00750+0.03115=0.03865

—(原 報)—

(52) (堀場信吉) 簡單なる硝子製カロリメーターに
(馬場日出男) よる化學反應の熱解析 (第一報)

8	71.91	1.200	0.00484	30.95	0.500	0.02825	8	$0.00484 + 0.03398 = 0.03382$ 平均 0.03383	
				38.77	0.400	0.02830			
				48.91	0.300	0.02831			
				63.17	0.200	0.02833			
平均							0.02832		

第三表 (實驗 III)

水 25°C 附近にて 50 cc
 電流 0.429 アンペヤー
 抵抗 3.699 オーム (25°C にて)
 恒溫槽の温度 25°C

上 昇				冷 却					
No.	t 分	T°	$\frac{dT}{dt}$	t' 分	T°	k	No.	$\frac{dT}{dt} + kT' = \frac{q}{W}$	
1	3.51	0.200	0.05791	0	1.700	—	1	$0.05791 + 0.00568 = 0.06359$	
2	7.09	0.400	0.05152	4.38	1.500	0.02842	2	$0.05152 + 0.01136 = 0.06288$	
3	11.13	0.600	0.04541	6.83	1.400	0.02836	3	$0.04541 + 0.01704 = 0.06245$	
4	15.07	0.800	0.04023	12.22	1.200	0.02841	4	$0.04023 + 0.02273 = 0.06296$	
5	21.20	1.000	0.03442	18.63	1.000	0.02844	5	$0.03442 + 0.02841 = 0.06283$	
6	27.50	1.200	0.02881	26.51	0.800	0.02839	6	$0.02881 + 0.03409 = 0.06290$	
7	35.11	1.400	0.02290	36.56	0.600	0.02845	7	$0.02290 + 0.03977 = 0.06267$	
8	45.05	1.600	0.01736	42.90	0.500	0.02849	8	$0.01736 + 0.04545 = 0.06291$	
9	51.70	1.700	0.01452	50.98	0.400	0.02835	9	$0.01452 + 0.04839 = 0.06291$	
平均							0.02841	平均	0.06290

上記の實驗結果を通覽するに冷却曲線に於ける k の値はよく一致を示し冷却がニュートン法則に従ふことが明かである。今これ等の平均値を用ひて W を計算すると次の如くである。

$$1 \quad q = 0.2387 \times 0.237^2 \times 3.699 \times 60 = 2.971 \text{ cal/min.}$$

$$\therefore W = 2.971 \div 0.04954 = 59.97 \text{ cal.}$$

(堀場信吉) 簡單なる硝子製カロリメーターに
(馬場日出男) よる化學反應の熱解析 (第一報)

(53)

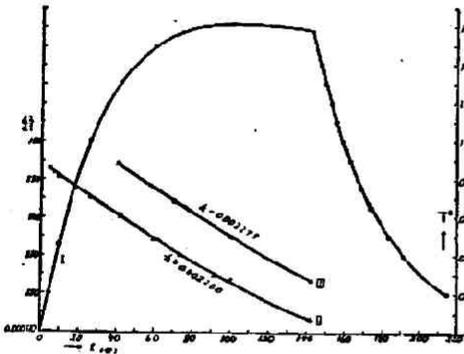
II $q = 0.2387 \times 0.209^2 \times 3.699 \times 60 = 2.315 \text{ cal/min.}$

$\therefore W = 2.315 \div 0.03863 = 59.93 \text{ cal.}$

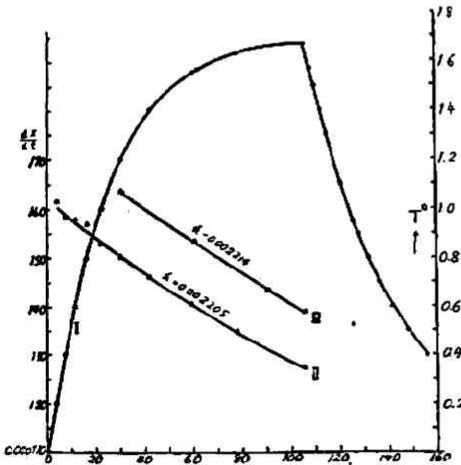
III $q = 0.2387 \times 0.423^2 \times 3.699 \times 60 = 3.821 \text{ cal/min.}$

$\therefore W = 3.821 \div 0.06290 = 60.75 \text{ cal.}$

第 三 圖



第 四 圖



上述三回の實驗の結果Wは
可なりよき一致を示し、其の
平均値として $W = 60.21 \text{ cal.}$
と置く。

過酸化水素水溶液 の光分解

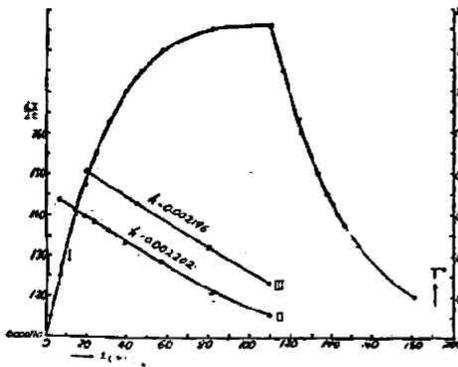
上に述べたるカロリメータ
ーが如何なる程度に化學反應
の熱解析に應用せられるかを
知る爲めよく知られたる液體
系の光分解を用ひることが適
當であると考へ過酸化水素の
紫外線による分解¹⁾に就て試み
た。この分解が一次反應速度
式に従つて進行することはよ
く知られた事實である。

試料としてはメルク製過酸
化水素と純硫酸を低温 (0°C
附近) にて作用せしめこれを

1) J. H. Mathews and H. A. Curtis, Journ. Phys. Chem, 18, 161, 521, 1914.

(54) (堀場信吉) 簡單なる硝子製カロリメーターに
 (馬場日出男) よる化學反應の熱解析 (第一報)

第五圖



減壓の許にて蒸溜したものを
 を用ひた。かくして得た過
 酸化水素の水溶液を前のカ
 ロリメーターの水當量を定
 めた實驗と全く同様に25°C
 附近にて 50 cc を採り前記
 のカロリメーターの内に入
 れ前實驗と同じ状態にてカ
 ロリメーターの内部の温度

が恒温槽と一樣になつた時を待つて石英水銀弧光燈よりの光を α なる窓を通じて
 カロリメーターに投射した。其の瞬間から時間的に温度の上昇を読み光を遮断し
 て温度の冷却速度を讀んだ。實驗結果は第三、四、五圖に示す如くである。

この結果から反應速度の熱解析を行ふ爲めには(1)を應用する。但し冷却曲線
 はニュウトン法則に従ふから

$$\frac{dT}{dt} + kT' = \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt} = K \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots(1'')$$

實驗結果は次表に示す如くである。

第四表 (實驗IV)

試料 { 25°C 附近にて 50 cc をとる
 濃度 25°C 附近に於て 50 cc 中 1.334 互を含む
 測定終了後 " " 1.008 互を含む
 水銀弧光燈に通る電流 12 アンペヤー
 恒温槽の温度 25.1°C

曝 射				冷 却			No	$\frac{dT}{dt} + kT' = K \frac{dx}{dt}$
No.	t _分	T°	$\frac{dT}{dt}$	t' 分	T°	k		
1	3.8	0.202	0.05116	0	1.582	—	1	0.05116 + 0.00574 = 0.05690
2	9.1	0.432	0.04320	4.23	1.402	0.02833	2	0.40320 + 0.01285 = 0.05605

—(原 報)—

(堀場信吉) 簡單なる硝子製カロリメーターに
(馬場日出男) よる化學反應の熱解析 (第一報)

(55)

3	17.1	0.752	0.03352	6.83	1.302	0.02844	3	$0.03352 + 0.02138 = 0.05490$
4	25.5	1.002	0.02552	9.07	1.202	0.02840	4	$0.02552 + 0.02849 = 0.05401$
5	41.08	1.302	0.01510	12.68	1.102	0.02843	5	$0.01510 + 0.03702 = 0.05212$
6	59.5	1.502	0.00722	16.0	1.002	0.02847	6	$0.00722 + 0.04271 = 0.04993$
7	73.36	1.572	0.00368	19.71	0.902	0.02842	7	$0.00368 + 0.04470 = 0.04838$
8	91.0	1.610	0.00074	23.81	0.802	0.02847	8	$0.00074 + 0.04578 = 0.04652$
9	100.0	1.616	0	26.18	0.752	0.02835	9	$0 + 0.04608 = 0.04608$
10	142.0	1.582	0.00280	31.20	0.652	0.02852	10	$-0.00280 + 0.04499 = 0.04219$
				40.75	0.502	0.02813		
				48.07	0.492	0.02846		
				72.34	0.202	0.02842		

平均 0.02844

第五表 (實驗 V)

25°C にて 50cc をとる
試料 濃度 25°C にて 50cc 中 1.435 瓦を含む
測定終了後 " " 1.131 瓦を含む
水銀弧光燈に通る電流 12 アンペヤー
恒温槽の溫度 25°C

曝 射				冷 却			No.	$\frac{dT}{dt} + kT' = K \frac{dx}{dt}$
No.	t 分	T°	$\frac{dT}{dt}$	t' 分	T°	$\frac{dT}{dt}$		
1	3.6	0.200	0.05453	0	1.670	—	1	$0.05453 + 0.00563 = 0.06019$
2	7.05	0.400	0.04842	2.16	1.570	0.02819	2	$0.04842 + 0.01052 = 0.05894$
3	11.0	0.600	0.04178	3.75	1.500	0.02845	3	$0.04178 + 0.01699 = 0.05877$
4	15.83	0.800	0.03569	6.19	1.400	0.02832	4	$0.03569 + 0.02265 = 0.05834$
5	21.9	1.000	0.02853	8.82	1.300	0.02830	5	$0.02853 + 0.02832 = 0.05685$
6	30.08	1.200	0.02186	14.67	1.100	0.02841	6	$0.02186 + 0.03398 = 0.05584$
7	41.75	1.400	0.01475	19.83	0.950	0.02833	7	$0.01475 + 0.03964 = 0.05439$
8	58.08	1.550	0.00850	22.02	0.900	0.02803	8	$0.00850 + 0.04339 = 0.05189$
9	77.23	1.630	0.00285	26.11	0.300	0.02815	9	$0.00285 + 0.04516 = 0.04901$
10	105.0	1.670	0	30.47	0.700	0.02849	10	$0 + 0.04729 = 0.04729$

—(原 報)—

(56) (堀場信吉) 簡單なる硝子製カロリメーターに
 (馬場日出男) よる化學反應の熱解析 (第一報)

		26.01	0.600	0.02838
		42.54	0.50	0.02830
		50.36	0.400	0.02834
平均				0.02832

第六表 (實驗 VI)

25°C にて 50 cc をとる
 試料濃度 25°C にて 50 cc 中 1.293 瓦を含む
 測定終了後 " " 1.007 瓦を含む
 水銀弧光燈に通る電流 12 アンペアー
 恒温槽の溫度 25°C

曝 射				冷 却				
No.	t _分	T°	$\frac{dT}{dt}$	t' 分	T°	k	No.	$\frac{dT}{dt} + kT = K \frac{dx}{dt}$
1	6.5	0.300	0.04500	0	1.515	—	1	0.04500 + 0.00851 = 0.05351
2	14.2	0.600	0.03553	5.39	1.300	0.02830	2	0.03553 + 0.01702 = 0.05253
3	18.95	0.750	0.03072	14.59	1.000	0.02841	3	0.03072 + 0.02123 = 0.05200
4	24.3	0.900	0.02596	22.48	0.800	0.02836	4	0.02596 + 0.02554 = 0.05150
5	31.1	1.050	0.02082	27.13	0.700	0.02842	5	0.02082 + 0.02980 = 0.05062
6	39.25	1.200	0.01550	32.53	0.600	0.02841	6	0.01550 + 0.03405 = 0.04955
7	57.0	1.400	0.00810	35.64	0.550	0.02839	7	0.00810 + 0.03973 = 0.04783
8	81.5	1.500	0.00245	42.7	0.450	0.02839	8	0.00245 + 0.04257 = 0.04502
9	110.0	1.515	0	71.21	0.200	0.02836	9	0 + 0.04299 = 0.04299
平均						0.02842		

今 $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ の反應の發熱量を .44.8 Kcal. とすれば 1 mol に就て $Q=22.4$ Kcal である。尙ほ實驗 IV, V, VI, に於て白金は觸媒作用をなし過酸化水素を分解する恐れあればこれを切り取つて行つたからカロリメーターの水當

1) R. de Forcand. Compt. Rend. 130, 1250, 1820, (1900) J. W. Mellor Inorg. and Theor. Chem, Vol. 1 931.

(堀場信吉) 簡單なる硝子製カロリメーターに
(馬場日出男) よる化學反應の熱解析 (第一報)

(57)

量には其の補正が必要となる。即ち切り取つた白金線の重量 = 0.45 g. 其の水當量 = 0.01417 cal 故に $W = 60.21 - 0.01 = 60.2$ cal. を使用した。實驗 IV, V, VI, より上述の Q, W を用ひて $\frac{dx}{dt}$ を求めてこれより一次反應速度式に従ひその速度恒数を求めると第七, 八, 九表の如くなる。この $\frac{dx}{dt}$ の値は各第三, 四, 五圖に於て曲線 II を以つて示す。

第 七 表

No.	t 分	$\frac{dx}{dt}$	k
1	3.8	0.0001529	25.5 分を 0 として 0.002280 0.002279 0.002281 0.002273 0.002238 平均 0.002279
2	9.1	0.0001536	
3	17.1	0.0001475	
4	25.5	0.0001452	
5	41.03	0.0001401	
6	53.5	0.0001342	
7	73.36	0.0001300	
8	91.0	0.0001250	
9	100.0	0.0001238	
10	142.0	0.0001134	

第 八 表

No.	t 分	$\frac{dx}{dt}$	k
1	3.6	0.0001617	21.9 分を 0 として 0.002211 0.002223 0.002205
2	7.05	0.0001584	
3	11.0	0.0001579	
4	15.83	0.0001568	
5	21.9	0.0001528	
6	30.08	0.0001501	
7	41.75	0.0001462	
8	53.98	0.0001408	

—(原 報)—

(58) (堀場信吉) 簡單なる硝子製カロリメーターによる化學反應の熱解析 (第一報)

9	77.23	0.0001348	0.002218
10	105.0	0.0001271	0.002216
平均			0.002214

第九表

No.	t 分	$\frac{dx}{dt}$	k
1	6.5	0.0001438	6.5 分を 0 として
2	14.2	0.0001413	0.002150
3	18.95	0.0001397	0.002198
4	24.3	0.0001384	0.002080
5	31.1	0.0001360	0.002253
6	39.25	0.0001332	—
7	57.	0.0001285	0.002199
8	81.5	0.0001210	0.002296
9	110.0	0.0001155	—
平均			0.002196

上述の結果を通覧するに第一次反應速度として其の速度恒数は可なり的一致を示してゐる。

次に上述の熱解析を實際化學分析法による反應速度の測定と比較研究を行つた。即ち實驗 IV, V, VI, に用ひたと全く同じ濃度の試料に就て同じ装置を用ひ同じ強さの光の許に普通の化學分析法にて求めた $\frac{dx}{dt}$ 及び k の値は次の第十, 十一, 十二表に示す如くである。

第十表

t 分	C_m	$C_{cor.}$	k	$\frac{dx}{dt}$
0	1.334	1.378		
40	1.260	1.261	0.002200	0.0001541
70	1.178	1.180	0.002211	0.0001442

—(原報)—

(堀場信吉) 簡單なる硝子製カロリメーターに
(馬場日出男) よる化學反應の熱解析 (第一報)

(59)

100	1.103	1.105	0.002208	0.0001350
142	1.008	1.011	0.002181	0.0001236
平均			0.002200	

第十 一 表

t 分	C_m	$C_{cor.}$	k	$\frac{dx}{dt}$
0	1.435	1.429		
30	1.335	1.336	0.002218	0.0001636
60	1.251	1.252	0.002200	0.0001533
90	1.170	1.172	0.002198	0.0001435
105	1.131	1.133	0.002204	0.0001388
平均			0.002205	

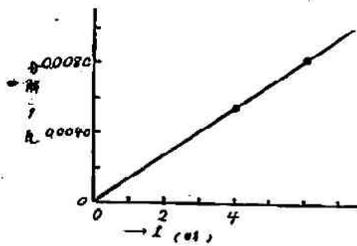
第十 二 表

t 分	C_m	$C_{cor.}$	k	$\frac{dx}{dt}$
0	1.293	1.287	—	—
20	1.230	1.231	0.002223	0.0001506
45	1.165	1.166	0.002185	0.0001426
80	1.077	1.079	0.002198	0.0001320
110	1.007	1.010	0.002205	0.0001232
平均			0.002202	

上表に於て C_m は各時間に於ける實測の濃度で用いた試料中に含まれてゐる H_2O_2 の互數を示してゐる。 $C_{cor.}$ は暗處に於ける H_2O_2 の分解に就て補正を行つたものである。この装置に於て H_2O_2 は第六圖に示す如く暗處に於て極めて僅少であるが分解してゐる。然るに此の装置を用ひる時最初 H_2O_2 の濃度を定めカロリメーターの内に入れて恒温槽内に設置し温度の平衡を得て光の投射を行ふまで約4時間を要するから其の時間中に於ける暗處内の分解せるものを補正せねば

(堀場信吉) 簡單なる硝子製カロリメーターに
(EO) (堀場日出男) による化學反應の熱解析 (第一報)

第六圖



ならぬ。その補正は第六圖によつて行つた。此の實驗によつて得た $\frac{dx}{dt}$ の値は第三、四、五圖の曲線 III で示してある。

以上熱解析と化學分析法によつて測定した反應速度恒數 k を比較して見るに可なり的一致を示してゐる。依つて此の如きカロリメーターを用ひて熱解析により

化學反應速度の測定し得る事は確實である。但し $\frac{dx}{dt}$ の値に就いて第三、四、五圖に示すが如き偏差を示してゐる。これは吾人の用ひた反應熱 Q に幾分の誤差あるべく尙ほ且つ酸素の放出による補正を要すべきを以つて(1')式の $\frac{dT}{dt} + kT$ には熱解析に用ひた實驗値により $\frac{dx}{dt}$ は化學分析によつて得た結果を用ひて Q を計算すると次表の如くである。

第十三表

t 分	$K \frac{dx}{dt}$	$\frac{dx}{dt}$	$Q K_{cal.}$
41.68	0.05212	0.0001534	20.45
59.5	0.04993	0.0001478	20.33
73.36	0.04838	0.0001429	20.33
91.0	0.04652	0.0001376	19.95
100.0	0.04608	0.0001350	20.54
142.0	0.04219	0.0001233	20.54
		平均	20.36

第十四表

t 分	$K \frac{dx}{dt}$	$\frac{dx}{dt}$	$Q K_{cal.}$
33.08	0.05584	0.0001631	20.61
41.75	0.05439	0.0001593	20.55
58.98	0.05239	0.0001535	20.54

(堀場 信吉) 簡單なる硝子製カロリメーターに
(馬場日出男) よる化學反應の熱解析 (第一報)

(61)

77.27	0.04901	0.0001474	20.01
105.0	0.04723	0.0001388	20.51
平均			20.44

第 十 五 表

$t \phi$	$K \frac{dx}{dt}$	$\frac{dx}{dt}$	$Q \text{ Kcal.}$
24.3	0.05150	0.0001492	20.77
31.1	0.05062	0.0001471	20.72
39.25	0.04955	0.0001445	20.64
57.0	0.04783	0.0001389	20.72
81.5	0.04502	0.0001312	20.66
110.0	0.04299	0.0001232	21.00
平均			20.75

上表により Q は 20.4—20.7 Kcal. であつて可なり的一致を示してゐる。

總 括

(1) 瓦斯反應系を用ひたと同様の化學反應速度の熱解析を液體系の反應にも利用し得らるゝことを述べた。

(2) その目的に使用すべき簡單にして正確なるカロリメーターの構造に就て述べた。

(3) 過酸化水素の水溶液の光分解熱解析法を應用してその一次反應速度式により分解することを示した。

(4) 反應速度を化學分析法によつて測定し得る場合には熱解析法により反應熱を求め得る事を示した。

昭和七年三月