

Thermal Analysis of the Reduction of Chromic Acid by Some Organic Acids.

— in the dark and photochemical reactions of chromic acid with oxalic acid and tartaric acid. —

by

Yoshio Nakanishi

Abstract

Dahr and his co-workers studied the reaction velocities of the reduction of chromic acid first by oxalic acid and later by tartaric acid and they have shown that, when the concentrations of those organic acids are in excess, the reduction proceeds in the first order in the former case, while in the zero order in the latter. The velocities of the reduction in both cases become larger by the exposure to light, but the order of each reaction remains unchanged.

Nevertheless, those investigations have been all made by means of chemical analysis, which would be inadequate to the reactions in their earlier stages. For these reactions are considerably rapid, so that they give much difficulty for their continuous measurement.

The author made experiments on the dark and photochemical reactions of chromic acid by means of thermal analysis invented by Prof. Horiba and tried to elucidate the reaction mechanism, calculating the reaction velocities and the reaction heat, and at once prove the applicability of thermal analysis even to reactions in solution.

This investigation was mainly devoted to the measurement of the change of reaction heat ($\frac{dT}{dt}$), and so could make up for some deficiency in chemical analysis, and enabled us to make the exact and successive measurement of the reaction velocity.

Our fundamental equation will be written as follows :

$$\frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T = \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

where K is the cooling constant, when the Newton Law of cooling is applied. If the reaction is of the first order type,

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a e^{-k_1 t}$$

Putting this in (1), we have

$$\frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T = \frac{Q}{W} k_1 a e^{-k_1 t}$$

and, taking the logarithm,

$$\log \left[\frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T \right] = \log \frac{Qk_1 a}{W} - \frac{2.303}{k_1 t}$$

Then if we plot the values $\log \left[\frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T \right]$ obtained directly from the experiments against the time t, we must have a straight line as shown in Fig. V; now

the velocity constant k_1 will be calculated from the inclination of this straight line and the heat of reaction Q from the length of the ordinate at $t=0$. In this way we can easily obtain the velocity constant and at the same time the heat of reaction.

If the maximum rise of temperature in calorimetric experiments is less than 1°C , the correction of k_1 with temperature is negligible, but, if necessary, the correction is possible.

In the case of the zero order the equation will be as follows:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 a$$

When this equation is put in (1), $\left(\frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T\right)$ should be constant at any time. Therefore, the heat of reaction Q will be gained from the equation:

$$\int_0^t (dT + K \Delta T) \cdot dt = \frac{Q}{W} \int_0^t dx.$$

The results of the experiments obtained by thermal analysis coincide as a whole with those of Dahr, but the author has found a peculiarity in the earlier stage of the reaction between chromic acid and oxalic acid, that is, this reaction is throughout of the first order type, but it proceeds in two stages, having different values of velocity constant (Fig. VIII). The observation of this earlier stage of the reaction is impossible by any ordinary chemical methods and the velocity constant of the later stage obtained by thermal analysis agrees well with that of chemical analysis. In other words, thermal analysis shows quite distinctly the change in the earlier stage of the reaction which has not been observed by ordinary methods. This mechanism of the reduction is so complex and the reactions of what are formed in the process of the reduction as intermediate products are hard to consider. It is clear from the results gained by means of thermal analysis that this reaction is of the first order and that it proceeds in two stages. In the case of the reaction between chromic acid and tartaric acid, the reaction proceeds in the zero from the beginning. These results were quite the same in the exposure to light, only showing somewhat higher values of the velocity constants.

The temperature coefficients in the dark and photochemical reactions and the influence of light coincide well with the results gained by the said investigators.

The heat of reaction between chromic acid and oxalic acid is 279 Kcal, and that of the reaction between chromic acid and tartaric acid 208 Kcal. These values agree entirely well with those calculated from thermochemical data.

The Laboratory of Physical Chemistry,

Kyoto Imperial University, Nippon.

July, 1934.

有機酸に依るクロム酸の還元熱解析

蓚酸とクロム酸、酒石酸とクロム酸の暗黒反応並に光化学反応の熱解析

中西 良 雄

緒 言

曩に Dhar¹⁾ により蓚酸とクロム酸との暗黒反応の實驗がなされ、クロム酸に比し蓚酸が過量なる場合此反應はクロム酸に就て一次反應なる事が提示された ($2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2$)。Dey 及 Dhar²⁾ は酒石酸とクロム酸との反應はクロム酸に比し酒石酸が過量なる場合クロム酸に就て零次反應である事を提示してゐる。更に Bhattacharya と Dhar³⁾ とは之等の反應の光化学反應の研究をなし、照明によりて暗黒反應の場合より反應速度を増大する事を研究發表してゐる。以上之等の實驗は何れも皆化学分析の方法によりなされたもので反應系から一定時間毎に反應系の一部を取り出して測定せねばならない不便があり、これを連続的に測定するには實驗上に於て種々の困難が伴ふ。本研究に於ては反應速度熱解析法⁴⁾ により有機酸のクロム酸による酸化の暗黒反應並に光化学反應に就て實驗を行ひ、反應速度の熱解析法が廣く液體系の反應に利用し得られる事を提示し、且之等の反應の反應速度、反應熱を求め反應機構の一端を明にしようとして試みたものである。本研究にありては専ら反應熱の變化を測定するが故に良く化学分析の方法に於る缺點を補ひ反應の初期より後期に至るまで連続して正確に反應速度の測定を爲し得た。殊に蓚酸とクロム酸との反應の初期と後期とに於て反應速度恒數を異にする興味ある事實を觀察し得た。

實驗方法及材料

〔I〕 材 料

クロム酸は純クロム酸を硝酸にて處理し加里鹽類を除きたるものを傳導度水にて再結晶を行ひて使用し、蓚酸及酒石酸はメルク製最純品を使用した。

〔II〕 實驗裝置及方法

a) 暗 黒 反 應

熱解析法に用ふる簡單なる硝子製カロリーメーターの裝置は曩に堀場教授と馬場氏⁴⁾ とが過酸化水素の光分解の研究に於て使用されたものと大體に於て同様であるが、特に反應する二溶液が速に且均一に混合する如く留意して作つた。而して混合前に於て二溶液の溫度が恒温槽の溫度と完全に一致するを待つて實驗を開始した。尙反應速度の熱解析を行ふに當り在來の化学分析結果と比較する爲に化学分析法をも併用し、其の裝置も成る可くカロリーメーターの場合と同状態なる如く注意して作つた。化学分析法により實驗を行ふ時は此の反應は可成り早いもの

- 1) N. R. Dhar, J. Chem. Soc, 111, 707(1917) 123, 1856(1923)
- 2) A. N. Dey and N. R. Dhar, Z. Elektrochem, 32, 586(1926)
- 3) A. K. Bhattacharya and N. R. Dhar, Z. anorg. Chem., 176, 377(1928)
- 4) 堀場, 市川 本誌 1, 原報 145 (1927).
 " " " 4, " 1 (1930).
 堀場, 佐藤 " 6, " 16 (1932).
 堀場, 馬場 " 6, " 47 (1932).

であるから在來の様に反應系の一部を各時間毎に取り出す方法を避け、恒温槽の温度と反應溶液の温度が一致した時に二溶液を混合し、一定時間の後反応しつゝある反應系に鹽酸酸性の沃度加里溶液を加へて反應を止める。鹽酸酸性沃度加里溶液はクロム酸と反應して沃度を遊離するが故に蓚酸と未反應であるクロム酸の量は遊離した沃素をチオ硫酸ソーダの 1/20 N 液で滴定して定めた。

b) 光化學反應

光化學反應の際の裝置及測定方法は次の如くである。カロリメーター及恒温槽は暗黒反應の場合と全く同一條件なるやうに之を設置し、特に光の通路に當る部分には窓を作り光の投射を有效ならしめる如くした。光源としてはマツダ製ガス入タンダステン電球を用ひ、蓚酸とクロム酸との反應の際には1000ワットの電球を、又酒石酸とクロム酸との反應の場合には1500ワットのものを使用した。扱て熱解析法を光化學反應に適用するに當り特に熱線の影響を考慮し、長さ30寸の水槽及適當濃度の硫酸銅溶液を入れた濾光器を併用し熱線の影響皆無なるを確めて後實驗を行つた。而して反應溶液は暗黒反應の場合と同容量、同濃度の溶液を使用し、カロリメーター内部の温度が恒温槽の温度と完全に一致するを待つて先づ光を投射し、次に兩液を混合し、其の瞬間から時間的に温度の上昇を讀んだ。

實驗結果

(I) 冷却恒數 (K) 及水當量 (W)

本カロリメーターを用ひて實驗するに當り、先づ之の裝置全體の冷却係數及水當量を求めるを要する。稀薄水溶液の反應に於ては之等の値は純水の場合と全く同値なる事が著者等の研究室に於て種々の場合に就て實驗證明された處である。先づカロリメーターに 150 耗の水を充たし、電氣的加熱法にて加熱曲線、及冷却曲線を觀測した。

斯くして水當量並に冷却恒數を求めた結果は Table I. に示された如きものである。

Table I.

Water 150.0 c.c., Resistance of Pt wire 0.809 ohm.

No. of exp.	Room temperature (°C)	T.°C. (Temp. of bath)	i (amp)	q (cal/min)	W (Water equivalent) (mean)	K (Const. of cooling) velocity. (mean)
1	21	25 ± 0.0005	0.70	5.684	174.1	0.01720
2	18	25 "	0.80	7.425	173.8	0.01716
3	22	30 "	0.80	7.425	173.8	0.01722
4	17	35 "	0.80	7.425	174.0	0.01719
Mean					173.9 cal	0.01719

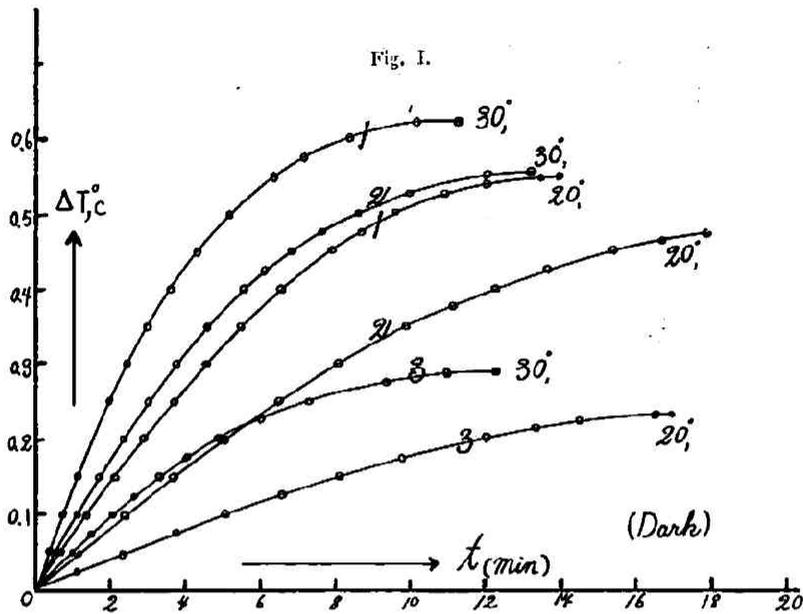
(II) 暗黒反應實驗結果

(1) 熱解析結果

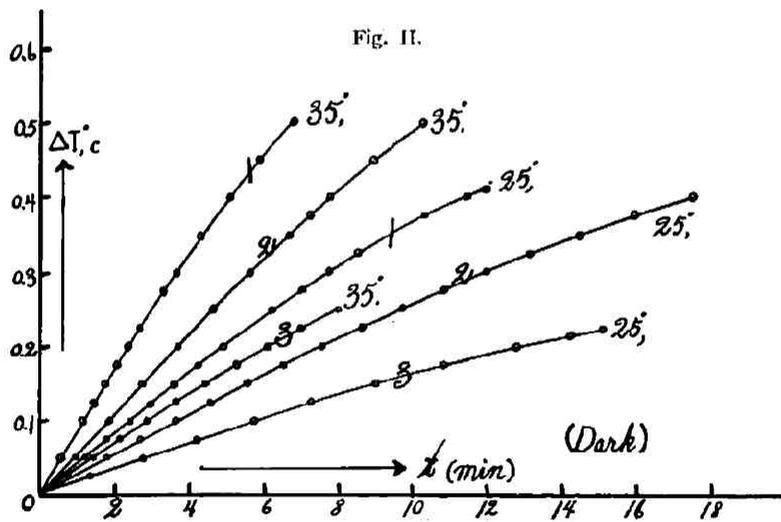
カロリメーターに蓚酸とクロム酸、又は酒石酸とクロム酸との一定容量をば其の時の實驗温度に於て採り、水當量を求めた場合と全く同様な要領によりて反應による温度の上昇を時間的に讀みて反應温度上昇曲線を得た。二三の例を示せば Fig. I. 及 Fig. II. に示された如きものである。尙此際温度計による遅れは平均35秒あるから上昇曲線を描く場合其の曲線全體を35秒程夫々移動した。曲線に 20°, 25°, 30°, 35° と記しあるはその實驗を行つた時の恒温槽の温度を示す。Fig. I. 及 Fig. II. に於ける 1, 2, 3, は夫々次の事を示す。

(中西) 有機酸に依るクロム酸の還元熱解析

(原報) 99



No.	Conc. of chromic acid	Conc. of oxalic acid
1	0.02 N	0.4 N
2	0.02 N	0.3 N
3	0.01 N	0.3 N



No.	Conc. of chromic acid	Conc. of tartaric acid
1	0.02 N	0.8 N
2	0.02 N	0.6 N
3	0.01 N	0.7 N

(2) 化学分析結果

砒酸とクロム酸との反応の場合は $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)}$ なる一次反應式に従ひ、酒石酸とクロム酸との反応の場合は $k_0 = \frac{x}{at}$ なる零次反應式によりて速度恆數 k_1 及 k_0 を求めた。夫々の反應に於ける實驗結果の二三の例を示せば次の如し。此處に T_0 は恆溫槽の溫度、 k_1 は一次反應速度恆數、 k_0 は零次反應速度恆數を示す。

Chromic acid 0.02 N, oxalic acid 0.4 N, $T_0 = 20^\circ \pm 0.0005$.

Time (min.)	cc of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	k_1
0.....	30.43	
2.....	25.30	
4.....	19.53	0.1295
6.....	14.92	0.1346
8.....	11.48	0.1310
9.....	10.10	0.1280
		<u>0.1308.....mean</u>

Chromic acid 0.02 N, oxalic acid 0.3 N, $T_0 = 20^\circ \pm 0.0005$.

Time (min.)	cc of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	k_1
0.....	30.10	
3.....	25.00	
6.....	20.40	0.0685
9.....	16.59	0.0689
12.....	13.48	0.0692
14.5.....	11.35	0.0688
		<u>0.0688.....mean</u>

Chromic acid 0.0203 N, tartaric acid 0.8 N, $T_0 = 30^\circ \pm 0.0005$.

Time (min.)	cc of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	k_0
0.....	30.13	
2.....	23.70	0.10670
3.....	20.75	0.10377
4.....	17.60	0.10396
6.....	12.27	0.09879
7.....	9.70	0.09687
		<u>0.10200.....mean</u>

Chromic acid 0.0203 N, tartaric acid=0.7 N, $T_0 = 30^\circ \pm 0.0005$.

Time (min.)	cc of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	k_0
0.....	30.13	
2.....	24.97	0.08562
3.....	22.23	0.08730
4.....	19.70	0.08654
5.....	17.49	0.08390
6.....	15.17	0.08275
		<u>0.08524.....mean</u>

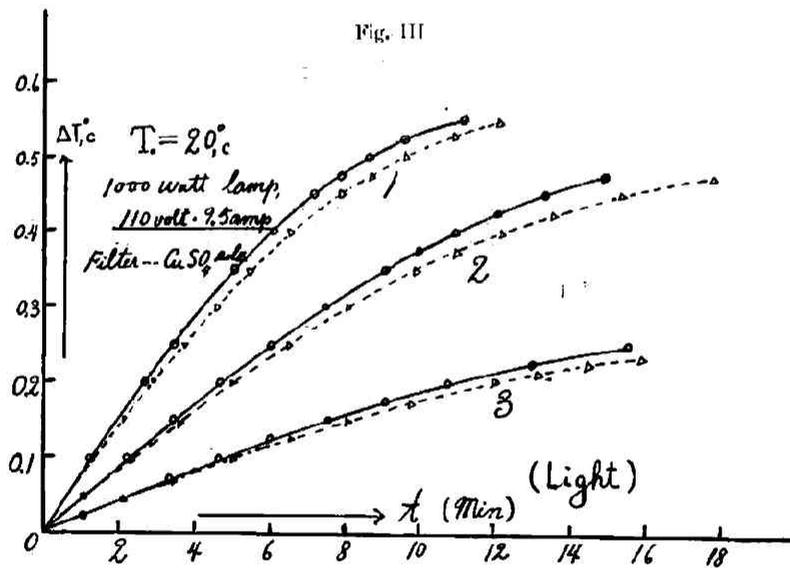
化学分析法により他の種々の場合に就て求めたる速度恆數 k_1 及 k_0 の値を表示すれば Table 2. の如し。

Table 2.
Velocity constants in the dark reaction obtained by chemical method.

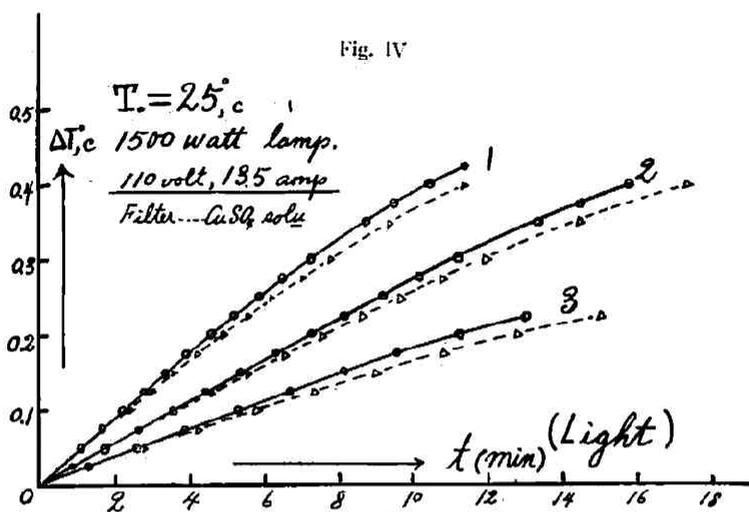
Temp. of bath °C	Conc. of chromic acid	Conc. of oxalic acid	Velocity constant (k_1)	Temp. of bath in °C	Conc. of chromic acid	Conc. of tartaric acid	Velocity constant (k_0)
20±0.0005	0.02 N	0.4 N	0.1308	30±0.0005	0.02 N	0.8 N	0.10200
"	0.02 "	0.3 "	0.0888	"	0.02	0.7	0.08524
"	0.01	0.3	0.0693	"	0.01	0.8	0.10366
25±0.0005	0.02	0.3	0.1010	"	0.01	0.6	0.06783
"	0.01	0.3	0.1025	35±0.0005	0.02	0.8	0.14177
"	0.0137	1/3	0.1290	"	0.02	0.7	0.11315
30±0.0005	0.01	0.3	0.1577	"	0.02	0.6	0.08783
"	0.0137	8/30	0.1095	"	0.01	0.6	0.09047
"	0.0137	1/3	0.1921				

(III) 光化学反応実験結果

光を照射した場合の實驗結果の二三の例を示せば Fig. III., 及 Fig. IV. の如し。圖に於て T_0 は恒温槽の温度を示し、曲線に1, 2, 3, と附記せるは次の事を示す。尙點線は暗黒反應の場合を示す。



No.	conc. of Chromic acid.	Conc. of oxalic acid.
1	0.02 N	0.4 N
2	0.02 N	0.3 N
3	0.01 N	0.1 N



No.	Conc. of chromic acid.	Conc. of tartaric acid
1	0.0199 N	0.8 N
2	0.0202 N	0.6 N
3	0.0102 N	0.7 N

熱解析計算法

化学反応の熱解析に於ては其の基礎式

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

に於て化学反応による反応系の温度の變化($\frac{dT}{dt}$)を測定し、それに豫め反應器に特有な反應系と其周囲との温度差による冷却速度($\frac{dT'}{dt}$)及び反應器を含む反應系の水當量(W)を測定し、更に次に示すが如き方法で反應熱(Q)及反應速度($\frac{dx}{dt}$)を知るのである。此の實驗に於ては反應系と恆溫槽の温度差僅少なるにより冷却速度は水當量を求めた場合の値($K=0.01719$)を用ひ尙反應系の反應熱による温度上昇に伴ふ反應速度の變化は上昇温度 0.5° 位の範圍に於ては例ば $k_{t+10}/k_t=3$ なる如き場合に於ても補正項 ϵ^* の値は0.01を越える事無きにより之を無視する事が出来る。

* 一次反應式 $\frac{dx}{dt} = kae^{-kt} \dots\dots\dots(1)$

カロリメーターの場合時間 t と共に温度 T は變化するから、今時間 t_1 及 t_2 、その時の温度 T_1 、 T_2 、速度恒数 k_1 及 k_2 を考へると、反應速度は次の如く書かれる。

$$\left[\frac{dx_1}{dt_1} \right]_{T_1} = k_1 a e^{-k_1 t_1} \dots\dots\dots(2)$$

$$\left[\frac{dx_2}{dt_2} \right]_{T_2} = k_2 a e^{-k_2 t_2} \dots\dots\dots(3)$$

此の場合に於て k_1 と k_2 との間に次の關係が成立する筈である。

$$k_2 = k_1(1 + \epsilon) \dots\dots\dots(4)$$

(2), (3), (4), 式から*

(1) 一次反応の場合の計算法

初濃度(a), 水當量(W), \bar{Q} を知りて反應熱(Q) 及速度恒數(k_1) を求める方法

(1) 式は次の如く書く事が出来る.

$$\frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T = \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (1')$$

K は冷却恒數, ΔT は反應系と周囲との温度差とする. 今一次反應の場合此の式の應用に就て吟味して見る. 一次反應の場合には

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \dots\dots\dots (2)$$

で示される. ことに k_1 は一次反應の速度恒數である.

(2)式から $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)} \dots\dots\dots (3)$

(3)式から $(a-x) = a \times 10^{-k_1 t / 2.303} \dots\dots\dots (4)$

$\therefore \frac{dx}{dt} = k_1 a \times 10^{-k_1 t / 2.303} \dots\dots\dots (5)$

* $\frac{dx_1}{dt_1} / \frac{dx_2}{dt_2} = \frac{1}{(1+\epsilon)} \cdot c^{k_1 \{ (1+\epsilon)t_2 - t_1 \}} \dots\dots\dots (5)$

故に $\ln \frac{dx_1}{dt_1} - \ln \frac{dx_2}{dt_2} = \ln \frac{1}{1+\epsilon} + k_1 \{ (1+\epsilon)t_2 - t_1 \} \dots\dots\dots (6)$

今 $\frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T = \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (7)$

に於て $\frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T = f(t) \quad \frac{Q}{W} = \frac{1}{m}$ と置くと
 $\frac{dx}{dt} = m \cdot f(t) \dots\dots\dots (8)$

(6)と(8)から $k_1 = 2.303 \left[\frac{\log \left(\frac{dT_1}{dt_1} + K \cdot \Delta T_1 \right) - \log \left(\frac{dT_2}{dt_2} + K \cdot \Delta T_2 \right) + \log(1+\epsilon)}{(1+\epsilon)t_2 - t_1} \right] \dots\dots\dots (9)$

又速度恒數と温度との關係は Arrhenius の式から

$$k = Ze^{-E/RT}$$

故に温度 T_1, T_2 の時を考へると (T_1 及 T_2 は此の時絶対温度を示す)

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E}{RT_1^2} ; \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E}{RT_2^2}$$

即ち $\ln k_1 = \frac{-E}{RT_1} + C_1 \dots\dots\dots (10)$

$$\ln k_2 = \frac{-E}{RT_2} + C_2 \dots\dots\dots (11)$$

$C_2 = C_1$, 又 $T_2 - T_1 = \Delta T$ を 1° 以内にとれば $\frac{1}{T_1^2} - \frac{1}{T_2^2}$ が考へられ又 $\frac{E}{RT^2} = \alpha$ と置くと $\alpha \cdot \Delta T \ll 1$ なる時は $\ln(1 + \alpha \cdot \Delta T) = \alpha \cdot \Delta T - \frac{(\alpha \cdot \Delta T)^2}{2} + \frac{(\alpha \cdot \Delta T)^3}{3} - \frac{(\alpha \cdot \Delta T)^4}{4} \dots\dots\dots$ なる故 $\ln(1 + \alpha \cdot \Delta T) = \alpha \cdot \Delta T$ と置いて誤差は無視出来る.

(10)と(11)より次の結果を得る.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} + (C_2 - C_1) = \frac{E \cdot \Delta T}{RT^2} = \alpha \cdot \Delta T = \ln(1 + \alpha \cdot \Delta T) \dots\dots\dots (12)$$

即ち(12)式から $k_2 = k_1(1 + \alpha \cdot \Delta T) \dots\dots\dots (13)$

故に前の(9)式に於ける $\epsilon = \alpha \cdot \Delta T \dots\dots\dots (14)$ とされる.

$$\therefore k_1 = 2.303 \left[\frac{\log \left(K \cdot \Delta T_1 + \frac{dT_1}{dt_1} \right) - \log \left(K \cdot \Delta T_2 + \frac{dT_2}{dt_2} \right) + \log(1 + \alpha \cdot \Delta T)}{(1 + \alpha \cdot \Delta T)t_2 - t_1} \right] \dots\dots\dots (15)$$

即ち(15)式により眞の速度恒數 k_1 の値を求められるも實驗に於て ΔT を 0.1° 以内にとれば ϵ は $k_2 + 10/k_1 = 3$ なる如き場合に於ても常に 0.01 を越える事無きにより反應熱の爲めの温度上昇による反應速度の變化は無視して(7)式にて計算して充分である.

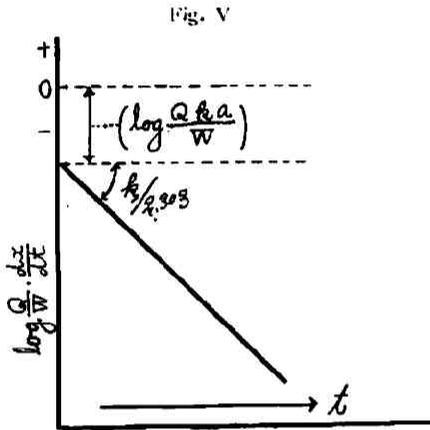
(5)式を(1)式に代入すると(6)式を得る.

$$\frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T = \frac{Q}{W} k_{1a} \times 10^{-k_1 t / 2.303} = \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots(6)$$

(6)式の対数を取ると(7)式を得る.

$$\log \left\{ \frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T \right\} = \log \frac{Q k_{1a}}{W} - \frac{k_1 t}{2.303} \dots\dots\dots(7)$$

茲に於て左邊は上昇曲線並に冷却より得られるにより左邊を時間 t に關し圖示すると Fig. V. に示される如き直線關係を得られる筈である. 直線の傾斜より k_1 , $t=0$ なる時即ち縦軸の截片より $\log \frac{Q k_{1a}}{W}$ を得られるから今 $\log \frac{Q k_{1a}}{W}$ に水



量(W), 始の濃度(a)及傾斜から求められた k_1 の値を代入すると反應熱(Q)を求める事が出来る. 斯くして速度恒數(k_1)及反應熱(Q)の値を同時に求める事が出来る. 尙實驗に際し, その反應が一分子反應なるか否かを見るには先づ(1)式に於て $\frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T \equiv f(t)$ の對數を求め $\ln f(t)$ と時間 t との關係を描いてそれが直線關係をなすかを見ると良い. 吾々の場合に於ては $\ln f(t)$ と t との關係を描くと Fig. VIII. に示す如き二段反應なる事が考へられる. 斯る場合に於ては次の如くして反應熱(Q)を求める方が正確である.

即ち(1)式に於て $\frac{Q}{W} = \frac{1}{m}$ とすると(1)式は次の如く書かれる.

$$\frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T = \frac{1}{m} \cdot \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots(8)$$

$$(8)式を積分すると \int_{T=0}^{T=t} \Delta T \cdot dt + \left[T \right]_{T=0}^{T=T} = \frac{1}{m} \left[x \right]_{x=0}^{x=x} \dots\dots\dots(9)$$

∴ $t=0$ ならば $x=0$, $T=T_0$ ($T-T_0 = \Delta T$ トスル)

$$\text{故に } t \text{ 時間後に於ては } K \int_0^t \Delta T \cdot dt + \Delta T = \frac{1}{m} x \dots\dots\dots(10)$$

然るに $\int_0^t \Delta T \cdot dt$ は反應溫度上昇曲線と時間 t とに於て描かれる面積を表すから簡單に面積法又は秤量法によりて求められる. 今之を S とすると (10) 式より

$$Q = \frac{W}{x} (K \cdot S + \Delta T) \dots\dots\dots(11)$$

即ち(11)式に於て W は水當量, x は t 時間に反應した Mol 數なるにより反應熱 (Q) が計算出来る.

(2) 零次反應の場合の計算法

零次反應の場合一般に次式(12)が成立する.

$$\frac{dx}{dt} = k_0 a \dots\dots\dots(12)$$

$$(12)式を積分すると \int dx = k_0 a \int dt \dots\dots\dots(13)$$

$$\text{故に } x = k_0 a t + c \dots\dots\dots(13)$$

$t=0$, の時(9)式の $c=0$ なるにより次の(14)式が得られる.

$$k_0 = \frac{x}{a t} \dots\dots\dots(14)$$

即ち零次反応の場合は反応速度 $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ は一定なるにより温度の上昇曲線及冷却より得られる(1)式の右邊の値は各時間に於て一定になる可きである。反應熱 Q を求めるには或る一定時間後に此の反應を止め反應量を求めるか、或は他の方法にて全反應量を知る必要がある。即ち t 時間後に於ける反應量 X Mol と温度上昇 $(T - T_0 = \Delta T)$ との關係は次の如く與へられる。

$$\int_0^t dT + K \int_0^t \Delta T \cdot dt = \frac{Q}{W} \int_0^t dx \dots \dots \dots (15)$$

$$\therefore \Delta T + K \cdot S = \frac{Q}{W} X (\text{Mol}) \dots \dots \dots (16)$$

此の場合の S は t 時間中に T_0 と上昇曲線との間に描かれた面積であり秤量法により之を求めた。

熱解析結果

(1) 蔞酸とクロム酸の反應

茲に此の反應の暗黒反應並に光化學反應の場合の温度上昇曲線の二、三の例を Fig. I. 及 Fig. III. に示した。斯くして得たる上昇曲線を(7)式に従ひて計算せる二三の例を示せば Table 3, Table 4, Table 5 の如し。表に於て T_0 は恒温槽の温度、 ΔT はカロリメーター内部と周囲との温度差、 t は時間、 $\frac{dT}{dt}$ は温度上昇速度、 K は冷却恒數、 $\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ は反應速度、 k_1 は一次反應速度恒數である。

Table 3. [Dark reaction]

Chromic acid 0.0204 N, oxalic acid 0.4 N, $T_0 = 20.0^\circ\text{C}$.

No	$\Delta T(^\circ\text{C})$	t (min)	$\frac{dT}{dt}$	$K \cdot \Delta T$	$\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$	k_1
1	0.050	0.69	0.07547	0.00085	0.07632	-1.11736	} $k_1 = 0.05501$
2	0.150	2.12	0.06818	0.00257	0.07075	-1.15027	
3	0.200	2.89	0.06551	0.00343	0.06894	-1.16153	
4	0.250	3.68	0.06190	0.00429	0.06619	-1.17921	
5	0.300	4.51	0.05757	0.00515	0.06272	-1.20259	
6	0.350	5.45	0.05000	0.00601	0.05601	-1.25173	
7	0.400	6.52	0.04154	0.00687	0.04841	-1.31506	
8	0.450	7.90	0.03333	0.00773	0.04106	-1.38658	} $k_1 = 0.1360$
9	0.475	8.70	0.02727	0.00816	0.03543	-1.45063	
10	0.500	9.67	0.02272	0.00859	0.03131	-1.50432	
11	0.525	10.98	0.01653	0.00901	0.02554	-1.59278	
12	0.540	12.05	—	—	—	—	

Table 4. [Dark reaction]

Chromic acid 0.0200 N, oxalic acid 0.3 N, $T_0 = 25.0^\circ\text{C}$.

No	$\Delta T(^\circ\text{C})$	t (min)	$\frac{dT}{dt}$	$K \cdot \Delta T$	$\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$	k_1
1	0.050	0.80	0.06470	0.00085	0.06555	-1.18343	} $k_1' = 0.0541$
2	0.100	1.60	0.06285	0.00171	0.06456	-1.19002	
3	0.150	2.46	0.05862	0.00257	0.06119	-1.21332	

4	0.200	3.35	0.05526	0.00343	0.05869	-1.23144	} $k_1 = 0.0976$
5	0.250	4.33	0.05121	0.00429	0.05550	-1.25571	
7	0.300	5.36	0.04541	0.00515	0.04956	-1.30487	
6	0.350	6.63	0.03636	0.00601	0.04237	-1.37294	
8	0.400	8.15	0.03061	0.00687	0.03748	-1.43620	
9	0.425	9.09	0.02777	0.00730	0.03507	-1.45506	
10	0.450	10.16	0.02353	0.00773	0.03126	-1.50501	
11	0.475	11.55	0.01845	0.00816	0.02661	-1.57496	

Table 5. [Light reaction]

Chromic acid 0.0200 N, oxalic acid 0.3 N, $T_0 = 25.0^\circ\text{C}$.

No	ΔT ($^\circ\text{C}$)	t (min)	$\frac{dT}{dt}$	$K \cdot \Delta T$	$\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$	k_1
1	0.050	0.74	0.03500	0.00085	0.06585	-1.18144	} $k_1' = 0.0783$
2	0.100	1.54	0.06250	0.00171	0.06421	-1.19240	
3	0.150	2.38	0.06034	0.00257	0.06291	-1.20128	
4	0.200	3.25	0.05714	0.00343	0.06057	-1.21774	
5	0.250	4.16	0.05357	0.00429	0.05786	-1.23762	
6	0.300	5.13	0.04918	0.00515	0.05433	-1.26496	
7	0.350	6.25	0.04333	0.00601	0.04934	-1.30680	
8	0.400	7.58	0.03529	0.00687	0.04216	-1.37510	
9	0.425	8.35	0.03000	0.00730	1.03730	-1.42829	} $k_1 = 0.1116$
10	0.450	9.27	0.02727	0.00773	0.03500	-1.45593	
11	0.475	10.25	0.02285	0.00816	0.03101	-1.50990	
12	0.500	11.55	0.01774	0.00859	0.02633	-1.57955	
13	0.525	13.15	0.01282	0.00901	0.02183	-1.66095	

今又 $\log\left[\frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T\right]$ — t に關し圖示せる一例を示すと Fig. VI. 及 Fig. VII. の如し.

全く同様にして他の多くの場合に於ける暗黒反應及光化學反應の實驗結果に就いて速度恆數 k_1 及反應熱 (Q') を求めたる結果を綜合表示すれば Table 6 の如し. 但し此の場合 k_1 の値は反應の後期から求めた値であり反應熱 (Q') は直線を外挿して求めた値であるから Q' の値は實際の値より幾分大に出てる筈である. 此の事に關しては後程詳記する事にする.

Table 6.

Chromic acid and oxalic acid

Velocity constants in the dark reaction and the photochemical one, and reaction heat (Q') by thermal analysis.

No. of exp.	Temp. of bath (in $^\circ\text{C}$)	Conc. of chromic acid	Conc. of oxalic acid	$\log \frac{Qk_1 a}{W}$	k_1 , Dark	Q' Kcal	K_1 , Light
1	20 ± 0.0005	0.0204 N	0.4 N	-0.932	0.1360	294.8	0.1566
2	"	0.0202	0.3	-1.226	0.0663	311.1	0.0775
3	"	0.0105	0.3	-1.498	0.0670	317.1	0.0776
4	25 ± 0.0005	0.0202	0.4	-0.772	0.2003	293.6	0.2282

(中西) 有機酸に依るクロム酸の還元熱解析

(原報) 107

5	25±0.0005	0.0200	0.3	-1.076	0.0976	301.6	0.1116
6	"	0.0105	0.3	-1.335	0.1013	305.3	0.1151
7	"	0.0138	8/30	-1.335	0.0741	314.4	—
8	"	0.0136	1/3	-1.130	0.1289	308.7	—
9	30±0.0005	0.0202	0.4	-0.575	0.2908	318.9	0.2966
10	"	0.0203	0.3	-0.928	0.1416	290.7	0.1614
11	"	0.0100	0.3	-1.205	0.1450	300.5	0.1638
12	"	0.0137	8/30	-1.210	0.1095	299.5	—
13	"	0.0137	1/3	-0.972	0.1980	285.0	—
mean						303.1	

尚10式に従ひて之の反應の全反應熱 Q を計算した値を示すと Table 7 の如くにして極て良好なる一致を示してゐる。

Table 7.
Chromic acid and oxalic acid.
Reaction Heat (Q) calculated by the equation—

$$\left[K \int_0^t \Delta T \cdot dt + \Delta T = \frac{1}{m} x \right] \text{ of thermal analysis}$$

No. exp.	T ₀	Conc. of oxalic acid	Conc. of chromic acid	t (min)	ΔT ⁰	K · S	ΔT + KS	x _{mol} × 10 ⁻⁶	Q Kcal
1	20	0.4 N	0.0204N	10.0	0.506	0.05163	0.55763	346	280
2	20	0.3	0.0202	14.0	0.430	0.05947	0.48947	294	289
3	20	0.3	0.0105	13.0	0.213	0.02693	0.23993	151	276
4	25	0.4	0.0202	8.0	0.549	0.04718	0.63718	394	281
5	25	0.3	0.0200	10.0	0.448	0.04373	0.43223	299	286
6	25	0.3	0.0105	11.0	0.254	0.02924	0.28324	177	278
7	25	8/30	0.0138	12.0	0.286	0.03396	0.31996	202	275
8	25	1/3	0.0136	10.0	0.340	0.03544	0.37544	244	267
9	30	0.4	0.0202	8.0	0.594	0.05299	0.64699	416	270
10	30	0.3	0.0203	10.0	0.525	0.05603	0.58103	354	285
11	30	0.3	0.0100	10.0	0.280	0.03046	0.31046	190	284
12	30	8/30	0.0137	11.0	0.324	0.03997	0.36197	225	279
13	30	1/3	0.0137	8.0	0.366	0.03216	0.39816	241	287
mean.....									279 K. cal

Fig. VII.

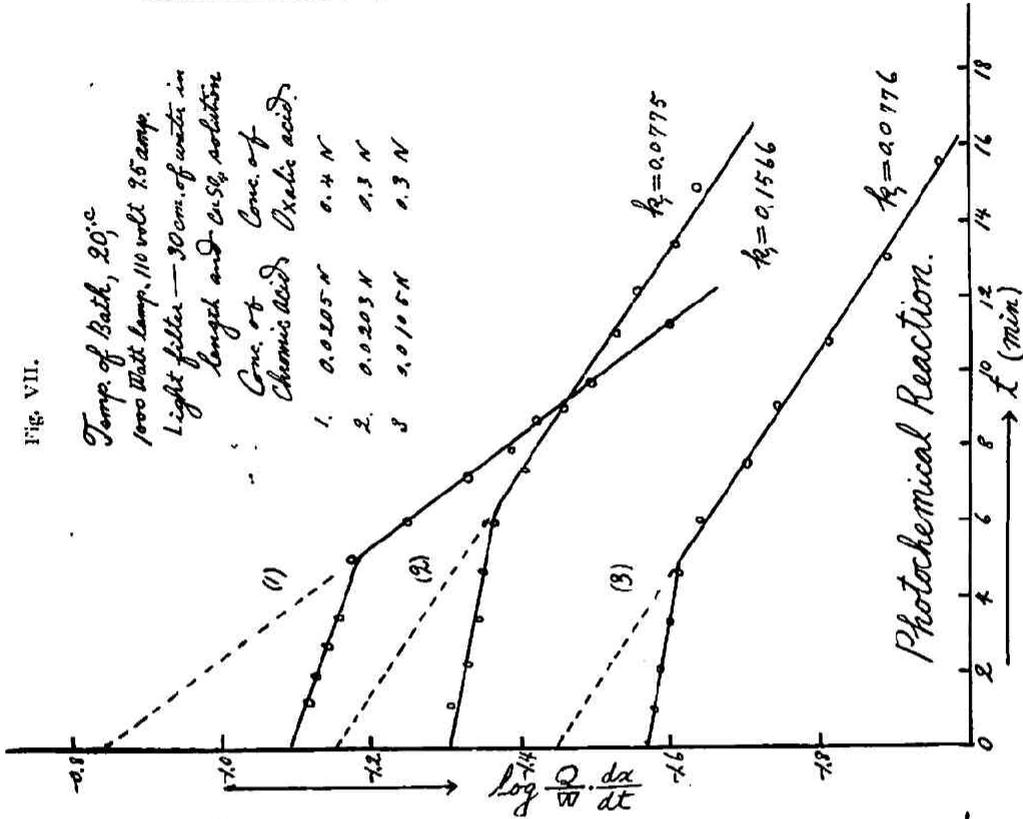
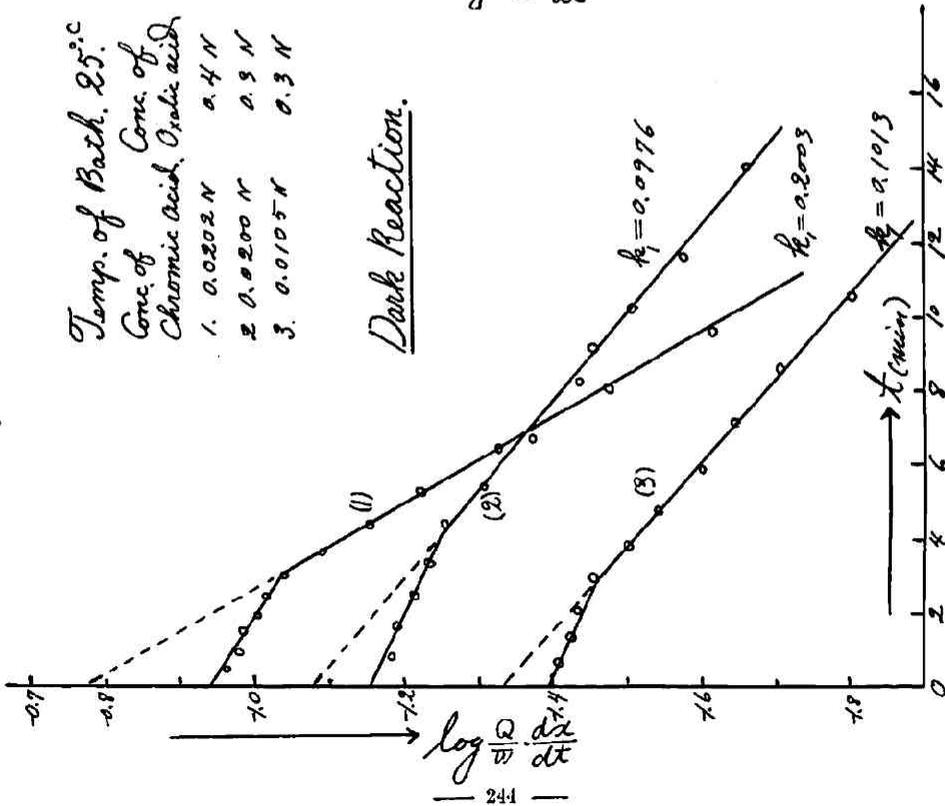


Fig. VI.



(2) 酒石酸とクロム酸との反応

暗黒反応並に光化学反応の場合に於ける温度上昇曲線の二三の例に就ては曩に Fig. 11., Fig. IVに示した如くにして(12)式により反應熱 (Q) 及反應速度恆數 (k₀) を求めた結果の二三の例を示せば Table. 8, Table. 9, Table. 10, Table. 11 の如し.

Table 8.

Chromic acid and tartaric acid.

Heat of reaction (Q) by thermal analysis.

No	Temp. of bath	Conc. of chromic acid	Conc. of tartaric acid	t (min)	ΔT	K · S	N _{mol} × 10 ⁻⁶	Q Kcal
1	25	0.0102	0.7	8	0.136	0.00974	118	213
2	25	0.0102	0.8	10	0.193	0.01794	188	195
3	25	0.0199	0.7	9	0.288	0.02359	272	195
4	30	0.0103	0.6	8	0.151	0.01089	133	211
5	30	0.0102	0.7	6	0.146	0.00744	124	214
6	30	0.0102	0.8	6	0.175	0.00941	151	211
7	30	0.0199	0.6	7	0.265	0.01548	223	218
8	30	0.0202	0.7	8	0.370	0.02586	230	208
9	30	0.0202	0.8	7	0.385	0.02370	340	208
10	35	0.0102	0.5	8	0.156	0.01110	140	206
11	35	0.0203	0.6	5	0.275	0.01201	242	205
12	35	0.0200	0.7	4	0.270	0.00947	242	218
13	35	0.0200	0.8	5	0.397	0.01725	343	210
mean.....								208

Table 9.

[Dark reaction]

Chromic acid 0.0199 N, and tartaric acid 0.8 N. T₀=25.0° C.

No	ΔT(°C)	t (min)	$\frac{dT}{dt}$	K · ΔT	$\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$	$\frac{dx}{dt}$	k ₀
1	0.050	1.17	0.04160	0.00085	0.04245		
2	0.075	1.75	0.04116	0.00128	0.04244		
3	0.100	2.38	0.04085	0.00171	0.04256		
4	0.125	2.94	0.04023	0.00214	0.04237		
5	0.150	3.57	0.03900	0.00257	0.04157		
6	0.175	4.20	0.03861	0.00300	0.04161		
7	0.200	4.88	0.03820	0.00343	0.04163	3467 × 10 ⁻⁸	0.06940
8	0.225	5.56	0.03715	0.00386	0.04101		
9	0.250	6.15	0.03671	0.00429	0.04100		
10	0.275	7.00	0.03586	0.00472	0.04058		
11	0.300	7.77	0.03381	0.00515	0.03896		
12	0.350	9.45					
13	0.400	11.48					
mean.....					0.04147		

Table 10.

[Dark reaction]

Chromic acid 0.0199 N, tartaric acid 0.7 N, $T_0=25.0^\circ \text{C}$.

No	ΔT (C)	t (min)	$\frac{dT}{dt}$	$K \cdot \Delta T$	$\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$	$\frac{dx}{dt}$	k_0
1	0.050	1.43	0.03503	0.00085	0.03588		
2	0.075	2.08	0.03460	0.00128	0.03588		
3	0.100	2.86	0.03348	0.00171	0.03519		
4	0.125	3.55	0.03289	0.00214	0.03503		
5	0.150	4.35	0.03233	0.00257	0.03490		
6	0.175	5.06	0.03193	0.00300	0.03493	2907×10^{-8}	<u>0.05819</u>
7	0.200	5.91	0.03154	0.00343	0.03497		
8	0.225	6.68	0.03075	0.00386	0.03461		
9	0.250	7.55	0.03023	0.00429	0.03452		
10	0.275	8.50	0.02948	0.00472	0.03420		
11	0.300	9.44	0.02725	0.00515	0.03240		
12	0.350	11.45					
13	0.400	13.84		mean.....	0.03477		

Table 11.

[Light reaction]

Chromic acid 0.0199 N, and Tartaric acid 0.8 N, $T_0=25.0^\circ \text{C}$.

No	ΔT (°C)	t (min)	$\frac{dT}{dt}$	$K \cdot \Delta T$	$\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$	$\frac{dx}{dt}$	k_0
1	0.050	1.10	0.04429	0.00085	0.04514		
2	0.075	1.62	0.04388	0.00128	0.04516		
3	0.100	2.20	0.04344	0.00171	0.04515		
4	0.125	2.80	0.04260	0.00214	0.04474		
5	0.150	3.35	0.04200	0.00257	0.04457		
6	0.175	3.97	0.04157	0.00300	0.04457	3710×10^{-8}	<u>0.07427</u>
7	0.200	4.58	0.04100	0.00343	0.04443		
8	0.225	5.20	0.04043	0.00386	0.04429		
9	0.250	5.86	0.04000	0.00429	0.04429		
10	0.275	6.54	0.03912	0.00472	0.04384		
11	0.300	7.24	0.03878	0.00515	0.04193		
12	0.350	8.78					
13	0.400	10.5		mean.....	0.04437		

尚此の反應の他の種々の場合に於ける暗黒反應並に光化學反應の實驗に就て得たる速度恆數 k_0 を綜合表示すれば Table 12 に示す如し。

Table 12.

Chromic acid and tartaric acid.

Velocity constants in the dark reaction and the photochemical one by thermal analysis.

No. of exp.	Temp. of bath. (C°)	Conc. of chromic acid	Conc. of tartaric acid	$\frac{dx}{dt} \times 10^{-8}$	k_0 Dark	$\frac{dx}{dt} \times 10^{-8}$	k_0 Light.
1	25 ± 0.0005	0.0199 N	0.8 N	3467	0.06940	3710	0.07427
2	..	0.0199	0.7	2907	0.05819	—	—
3	..	0.0202	0.6	2289	0.04532	2481	0.04912
4	..	0.0102	0.8	1787	0.07014	1960	0.07717
5	..	0.0102	0.7	1446	0.05678	1618	0.06351
6	..	0.0102	0.6	1226	0.04812	—	—
7	30 ± 0.0005	0.0203	0.8	5227	0.10310	5568	0.10980
8	..	0.0203	0.7	4325	0.08534	4555	0.08988
9	..	0.0199	0.6	3403	0.06823	3710	0.07438
10	..	0.0102	0.8	2670	0.10480	2859	0.11220
11	..	0.0102	0.7	2195	0.08616	—	—
12	..	0.0103	0.6	1720	0.06751	—	—
13	35 ± 0.0005	0.0201	0.8	6997	0.13930	7283	0.14500
14	..	0.0201	0.7	5752	0.11450	5947	0.11850
15	..	0.0203	0.6	4572	0.09008	4755	0.09369
16	..	0.0102	0.7	2980	0.11720	3127	0.12270
17	..	0.0102	0.6	2413	0.09472	—	—

實驗結果の考察

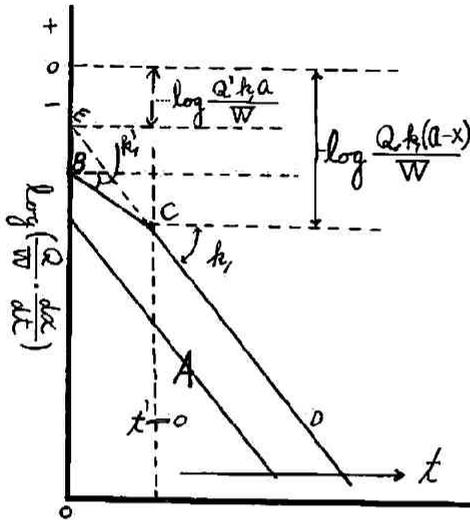
i) $\log \left[\frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T \right] - t$ 圖の考察

a) 蓆酸とクロム酸との反應の化學分析法による結果は一次反應速度式 $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)}$ にて速度恆數 k_1 を求めたるに k_1 の良く一致するを見た。熱解析に於ては一次反應なる時は (7) 式が成立する。

即ち $\log \left[\frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T \right] = \log \frac{Qk_1a}{W} - \frac{k_1 t}{2.303} = \log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} \dots \dots \dots (7)$

今該式の左邊と時間 t との關係を圖示すると Fig. VIII. の A の如く直線關係を爲す可き筈なるも實驗に於ては模型的に示す BCD の如く或る點 C に於て直線の曲るを見た。斯くの如き傾向は暗黒反應並に光化學反應の場合に於ても同様なるを認めた。扨て實驗に於ては反應初期の結果を考慮し兩液の混合時間、混合の場合の稀釋熱の影響、並に攪拌速度に就ては充分なる注意を拂ひ、豫め之等實驗操作上起り易き誤りを充分に防止し得る條件及裝置を選定のし實施した。而して直線の傾斜より速度恆數 k_1 を求めたるに化學分析法により求め得たる k_1 の値と直線の後部即ち CD の部分に於て一致する結果を得た。尙又 BC の部分に於ても明に一次反應にして初期反應の場合の反應熱 (Q') を求めたるに大體に於て一致を見、平均 500 Kcal に近い値を得た。

Fig. VIII.



扱て以上の結果から蓚酸によるクロム酸溶液の還元過程を考察するに此の反応は階段的に進む二段の逐次反応をなす一次反応で、中間産物として諸種の還元階程のものが現れ、且つ之が尚分解しないクロム酸と作用したり、其の他色々の反応を恰も Harcourt and Esson⁵⁾ の過マンガン酸の蓚酸による還元の時 に於けるが如く考へられるも其の還元作用の機構は極めて複雑であり、尚今後の研究に待つもの多しと考へらる。

而して(7)式により反應熱 Q を求めるに當り、反應の初期より後期まで A 直線にて示される如く直線をなす時即ち一段反應なる時は $t=0$ に於ける $\log \frac{Qkja}{W}$ の

値が確實に求められるから眞の反應熱 Q を求める事が出来る。併し此の反應の如く二段反應を爲すものに於ては後期反應の反應熱 Q_2 を求めるには C 點に於ける濃度を求め且其の點の時間を反應開始時間とすれば眞の反應熱 Q_1 が得られる。要するに熱解析法により在來の化學分析法により知り得なかつた初期反應に於ける一つの興味ある結果を観察し得た。唯今は反應後期に於ける即ち直線の CD の部分から求め得たる結果に就て考察を進める事にす。

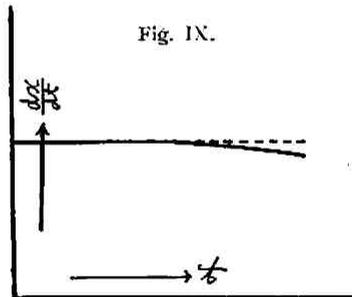
b) 酒石酸とクロム酸との反應の化學分析法に依る結果は Dey 等の囊に提示せる如くクロム酸に就て零次反應なる事が著者の實驗と良く一致した。熱解析法に依る $\frac{dx}{dt} - t$ 關係は模型圖 Fig. IX. に示せる如き傾向を示し、反應初期より大部分の反應に於て良く零次反應なる事を示した。即ち直線は y に平行をなす。而して速度恆數 (k_0) を求めたるに在來の方法に依る結果と良く一致を見た。直線の後部に於て即ちクロム酸の濃度極めて減少するにつれて漸次に一次反應の如く曲線を爲すは理論上十分に首肯され得る處である。

ii) 熱解析結果と化學分析結果との比較

暗黒反應の場合に於ける速度恆數の熱解析法に依る結果と化學分析法に依る結果とを比較するに Table 13, に示す如き極めて良好なる一致を見た。

Table 13, に於て T_0 は實驗溫度を示す。

Fig. IX.



5) A. V. Harcourt and W. Esson Phil. Trans, 156, 193 (1866); Proc. Roy. Soc, 14, 470 (1865)

(中西) 有機酸に依るクロム酸の還元熱解析

(原報) 113

Table 13.

The comparison of velocity constants by thermal analysis with those by chemical analysis in the dark reaction.

T_0	Conc. of chromic acid	Conc. of oxalic acid	k_1 (Chemical analysis)	k_1 (Thermal analysis)	T_0	Conc. of chromic acid	Conc. of tartaric acid	k_0 (Chemical analysis)	k_0 (Thermal analysis)
20	0.0200 N	0.4 N	0.1308	0.1360	30	0.02 N	0.8 N	0.10200	0.10310
20	0.0200	0.3	0.0638	0.0663	30	0.02	0.7	0.08524	0.08534
20	0.0100	0.3	0.0693	0.0680	30	0.01	0.8	0.10366	0.10480
25	0.0200	0.3	0.1010	0.0976	30	0.01	0.6	0.06783	0.06751
25	0.0100	0.3	0.1025	0.1013	35	0.02	0.8	0.14177	0.13930
25	0.0137	1/3	0.1290	0.1280	35	0.02	0.7	0.11315	0.11450
30	0.0100	0.3	0.1577	0.1450	35	0.02	0.6	0.08783	0.09008
30	0.0137	8/30	0.1095	0.1095	35	0.01	0.6	0.09047	0.09472
30	0.0137	1/3	0.1921	0.1989					

iii) 光の影響

暗黒反応並に光化学反応の場合に於ける速度恒数を比較すると Table 14. に示される如く光によりて之等の反応が促進せられし事を明に示す。

Table 14.

The Influence of Light

Light source: 100V—1000W Tungsten-filament lamp, supplied with 9.5 amp. from a 110 V battery, through a light filter—30cm of water in length and CuSO_4 solution.

Conc of chromic acid	Conc. of oxalic acid	k_1 Dark	k_1 Light	k_{D+L}/k_D	Temp. of bath in $^{\circ}\text{C}$
0.02 N	0.4 N	0.1360	0.1566	1.15	20°
0.02	0.3	0.0663	0.0775	1.16	20
0.01	0.3	0.0670	0.0776	1.15	20
0.02	0.4	0.2003	0.2282	1.13	25
0.02	0.3	0.0976	0.1116	1.14	25
0.01	0.3	0.1013	0.1151	1.13	25
0.02	0.4	0.2908	0.2966	1.02	30
0.02	0.3	0.1416	0.1614	1.03	30
0.01	0.3	0.1450	0.1638	1.02	30

Light source: 100V—1500W Tungsten-filament lamp, supplied with 13.5 amp. from a 110V battery, through a light filter—30cm of water in length and Cu SO_4 solution.

Conc. of chromic acid	Conc. of tartaric acid	k_0 Dark	k_0 Light	k_{D+L}/k_D	Temp. of bath in C°
0.02 N	0.8 N	0.06940	0.07427	1.070	25°
0.02	0.6	0.04532	0.04912	1.080	25
0.01	0.8	0.07014	0.07714	1.099	25
0.01	0.7	0.05678	0.06351	1.118	25
0.02	0.8	0.10310	0.10980	1.064	30
0.02	0.7	0.08534	0.08988	1.053	30
0.02	0.6	0.06823	0.07438	1.090	30
0.01	0.8	0.10480	0.11220	1.070	30
0.02	0.8	0.13930	0.14500	1.040	35
0.02	0.7	0.11450	0.11850	1.034	35
0.02	0.6	0.09008	0.09369	1.040	35
0.01	0.7	0.11720	0.12270	1.046	35

iv) 温度係数

温度係数 k_{t+10}/k_t を求めたる結果は Table 15. の如し. D は暗黒反応, (D+L) は光化学反応の場合を示す.

Table 15.

Temperature Coefficient, k_{t+10}/k_t

No	Conc. of chromic acid	Conc. of oxalic acid	$k_{t,30^\circ}/k_{t,20^\circ}$		Conc. of chromic acid	Conc. of tartaric acid	$k_{t,35^\circ}/k_{t,25^\circ}$	
			D	D+L			D	D+L
1	0.02 N	0.4 N	2.13	1.90	0.02 N	0.8	2.00	1.95
2	0.02	0.3	2.13	2.08	0.02	0.7	1.97	—
3	0.02	0.3	2.16	2.11	0.02	0.6	1.98	1.90
4					0.01	0.7	2.06	1.93
5					0.01	0.6	1.93	1.96

v). クロム酸, 及有機酸濃度の變化と反應速度

a) クロム酸濃度の變化と反應速度

クロム酸の初濃度の變化が反應速度に如何に影響を及すかを熱解析法に依り得た二, 三の例に就て考察すると次の如し.

1) With 0.3 N oxalic acid

Conc. of chromic acid,	0.02N	0.01N
$k_1(20^\circ)$	0.0663	—0.0670
$k_1(25^\circ)$	0.0976	—0.1013
$k_1(30^\circ)$	0.1416	—0.1450

2) With 0.7 N tartaric acid

Conc. of chromic acid,	0.02N	0.01N
$k_0(25^\circ)$	0.05819	—0.05678
$k_0(30^\circ)$	0.08534	—0.08616
$k_0(35^\circ)$	0.11450	—0.11720

即ち k_1 及 k_0 はクロム酸の初濃度の變化によりて極めて僅か變化し、クロム酸の濃度が小になる時 k_1 及 k_0 の値は僅か大になるを見る。然しながら夫々一つの實驗に於ては蓚酸とクロム酸との反應の場合は反應の後期に於て、酒石酸とクロム酸との反應の場合は反應の初期より中期迄速度恒数は非常に良く一致するを見た。

b) 有機酸の初濃度の變化と反應速度

クロム酸の初濃度を一定にして有機酸の濃度を變化せる場合は次の如し。

With 0.20 N chromic acid

Conc. of oxalic acid	0.4N	0.3N
$k_1(20^\circ)$	0.1360	0.0603
$k_1(25^\circ)$	0.2003	0.0976
$k_1(30^\circ)$	0.2908	0.1416

With 0.0137 N chromic acid

Conc. of oxalic acid	1/3N	8.30N
$k_1(25^\circ)$	0.1239	0.0741
$k_1(30^\circ)$	0.1989	0.1095

With 0.02 N chromic acid

Conc. of tartaric acid	0.8N	0.7N	0.6N
$k_0(30^\circ)$	0.10310	0.08534	0.06823
$k_0(35^\circ)$	0.13930	0.11450	0.09008
$k_0(25^\circ)$	0.06940	0.05819	0.04532

With 0.01 N chromic acid

Conc. of tartaric acid	0.8N	0.7N
$k_0(25^\circ)$	0.07014	0.05678
$k_0(30^\circ)$	0.10480	0.08616

即ち以上の例を見るに蓚酸及酒石酸の初濃度の變化は k_1 及 k_0 の値に非常に影響するを見る。一般に以上の如き反應の場合次式17が考へられる。

$$-\frac{dc_1}{dt} = (kC_2^n)C_1^m = KC_1^m \dots\dots\dots (17)$$

C_1 はクロム酸の濃度、 C_2 は之の場合蓚酸又は酒石酸の濃度とすると、實驗に於て $C_2 \gg C_1$ なるにより次の如くして反應次數 n を求める事が出来る。(17)式に於て $kC_2^n = K$ とする。

今蓚酸又は酒石酸の濃度 C_2' の時の速度恒数を K' 、 C_2'' の時の速度恒数を K'' とすると次の關係が成立する筈である。

$$\frac{K'}{K''} = a = \frac{C_2'^n}{C_2''^n} \dots\dots\dots (18)$$

故に(18)式の對數を採ると

$$n = \log a / \log \left(\frac{C_2'}{C_2''} \right) \dots\dots\dots (19)$$

即ち(19)式により蓚酸及酒石酸の反應次數 (n) を求められる。斯くして求めた n の値は次の如し。

蓚酸とクロム酸との反應の時、2.51, 2.52, 2.52, 2.48, 2.67. 以上の平均値をとると 2.54 を得る。

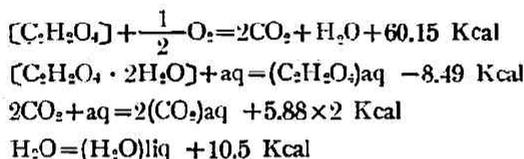
酒石酸とクロム酸との反應の時、1.42, 1.38, 1.46, 1.55, 1.51, 1.62, 1.48, 1.60, 1.46, を得、即ち平均値1.50を得る。

vi) 反應熱の熱化學的計算値との比較

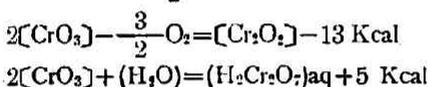
熱解析法に於ては前述せる方法に依り $W=173.9$ cal, $K=0.01719$ なる數値を用ひ、夫々の

實驗に就て反應熱 (Q) を求めたるに Table 7, Table 8 に示す如く各實驗皆良く一致した數値を與へて居る。即ち熱解析法による反應熱の決定は充分信ず可き結果を齎す事を證明して居る。熱化學的に反應熱を求むれば次の如し。

a) 蔞酸とクロム酸との反應熱



$$(C_2H_2O_4)aq + \frac{1}{2}O_2 = 2(CO_2)aq + (H_2O)liq + 90.9 \text{ Kcal} \dots\dots\dots (1)$$



$$(H_2Cr_2O_7)aq = [Cr_2O_7] + \frac{3}{2}O_2 + (H_2O) - 18 \text{ Kcal} \dots\dots\dots (2)$$

(1) + (2)

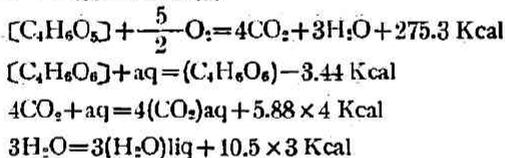
$$(H_2Cr_2O_7)aq + 3(C_2H_2O_4)aq = [Cr_2O_7] + 4(H_2O)liq + 6(CO_2)aq + 254.7 \text{ Kcal} \dots\dots (3)$$

$$[Cr_2O_7] + 3(C_2H_2O_4) = (C_2O_4)_3Cr_2 + 3H_2O + 28 \text{ Kcal} \dots\dots\dots (4)$$

(4)式に於ける値は Cr(OH)₃ と蔞酸との中和熱等から計算して求めた値にして中和熱は未だ實測値なきも蔞酸の解離度及び電離熱等から考へて、水酸化クロム Cr(OH)₃ と他の有機酸との中和熱の平均値 8 Kcal を取つたから此の値に幾分の大小はあつても眞に近い値と考へられる。

$$\therefore Q = 254.7 \text{ Kcal} + 28 \text{ Kcal} = \underline{\underline{282.7 \text{ Kcal}}}$$

b) 酒石酸とクロム酸との反應熱



$$(C_4H_6O_6)aq + \frac{5}{2}O_2 = 4(CO_2)aq + 3H_2Oliq + 333.76 \text{ Kcal} \dots\dots\dots (1)$$

$$(H_2Cr_2O_7)aq = [Cr_2O_7] + \frac{3}{2}O_2 + (H_2O) - 18 \text{ Kcal} \dots\dots\dots (2)$$

故に (2) × 5 + (1) × 3

$$5(H_2Cr_2O_7)aq + 3(C_4H_6O_6)aq = 5[Cr_2O_7] + 12(CO_2)aq + 14(H_2O)liq + 911.28 \text{ Kcal} \dots\dots\dots (3)$$

$$5[Cr_2O_7] + 15(C_4H_6O_6) = 5 \left(\begin{array}{c} \text{CHOH} \cdot \text{COO} \\ | \\ \text{CHOH} \cdot \text{COO} \end{array} \right) Cr_2 + 15H_2O + 140 \text{ Kcal} \quad (4)$$

故に反應熱 Q は

$$Q = \frac{911.28 + 140}{5} = 210 \text{ Kcal}$$

以上の如くして得たる反應熱の計算値と熱解析法に依り求め得たる値とを比較するに次表の如く極めて良好なる一致を見る。

Heat of reaction	Qcal.	Qobs.
Chromic acid and oxalic acid	282	279
Chromic acid and tartaric acid	210	208

之即ち本実験値の正確なるを裏書き又本研究法の充分應用し得る事を一層強固に説明するものと考へられる。尙7式に従ひ反應熱 Q' を求めるには蓚酸とクロム酸の反應の場合の如く二段反應をなすものに於ては反應の初期と後期とに於て反應機構を異にするにより $\log\left[\frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T\right] - t$ の圖から明に考へられる如く

後期反應の $\nu=0$, 初濃度 $(a-x)$ を充分確實に知る必要がある。先づ外挿法により Q' を求め然る後初濃度 a に或補正を加ふれば眞の反應熱 Q_1 が求められる筈である。因みに Q' の値は Table 6. の第7行に與へられてゐる。

總 括

以上各節に於て考察した結果を綜合すると次の如くである。蓚酸とクロム酸との反應に於ては熱解析法に依る時は明に逐次反應をなす一次反應なる事が觀察せられ、その後期に於ける一次反應の速度恆數 k_1 の計算結果は化學分析法による結果とよく一致する。 k_1 及反應熱 Q は

$$(7) \text{式, 即 } \log\left[\frac{dT}{dt} + K \cdot \Delta T\right] = \log \frac{Qk_1a}{W} - \frac{k_1t}{2.303}$$

により計算され二段反應を爲す場合は初濃度 a に或る補正を加ふれば充分眞の値が得られる。

酒石酸とクロム酸との反應の場合は曩に Dey 等によりて提示せられし如く熱解析法に於ても零次反應速度式が充分當嵌るを見、化學分析法による結果と良く一致した。光化學反應に於ても兩反應の反應機構は暗黒反應の場合と全く同様な傾向が觀察せられ之等の反應が明に光により促進せられる事を示し、多くの人により得られたる傾向と良く一致した。暗黒反應並に光化學反應に於ける溫度係數も亦 Dey and Dhar, Bhattacharya and Dhar 等により得られた結果と一致するを見た。又兩反應共クロム酸の初濃度の變化によりて極めて僅かな反應速度の變化を示し、蓚酸及酒石酸の初濃度の變化によりて極めて多大の影響を受け、蓚酸に就ての反應次數を計算したるに $n=2.54$, 酒石酸に就ての反應次數 $n=1.50$ なる値を得た。反應熱 Q は蓚酸とクロム酸との反應の場合(10)式により計算して $Q=279$ Kcal, 酒石酸とクロム酸との反應の場合 $Q=208$ Kcal なる値を得た。而して此の値は熱化學的計算値と極めて良好なる一致を示す。

以上此等の實驗結果から熱解析法が二溶液の反應の場合に充分に適用し得られる事を信ずる次第である。

摘 要

- 1) 簡單なる硝子製カロリメーターを用ひて蓚酸及酒石酸に依るクロム酸の還元反應を研究した。
- 2) カロリメーターを二溶液の反應に適要する場合の實驗方法及熱解析計算法に就て述べた。
- 3) 蓚酸とクロム酸(此反應の場合は反應の後期に於て)、酒石酸とクロム酸との反應に就て夫々在來の方法(化學分析法)を平行に實驗したるに兩方法に於ける速度恆數の一致を見た。然るに
- 4) 熱解析法に依ると蓚酸とクロム酸との反應の場合在來の方法では認め得なかつた初期反應と後期反應との區別を明に認め得た。而して此反應は逐次反應をなす一次反應なることが明

に認められた。

5) 熱解析法を光化学反応に適用し兩反應に就て光の影響を明にした。

6) 速度恆數及反應熱を求め、之等の反應の溫度係數、反應次數の決定を行ひ、又反應熱 Q が熱化學的計算値と一致するを確めた。

終りに臨み、本研究を行ふに當り、終始御懇切且つ御熱心なる御指導並に御鞭撻を賜はりたる堀場先生に滿腔の感謝の意を表すると同時に種々有益なる御助言を賜はりたる研究室の諸兄に對し厚く謝意を表す。尙本研究の研究費に對して帝國學士院の補助を得たり。こゝに感謝の意を表す。

昭和十年七月

於、京都帝國大學理學部化學教室物理化學研究室