

(66)

(古谷登) 過マンガン酸の還元作用機轉に就て (其一)

過マンガン酸の還元作用機轉に就て(其一)

古 谷 登

過マンガン酸溶液還元に於て、これが反應が階段的に進み、中間產物として諸種の還元階程のものが現れ、且つ之れが尙分解しない過マンガン酸と作用したり、又過マンガン酸の自家分解が起つたりして、其の還元作用機轉の研究は困難な問題である。爾來還元物質としては種々の物が使用されて居る。先づ水素其他還元作用を有する瓦斯 AsH_3 , SiH_4 , PH_3 , NH_3 等に関しては Jones (1) が研究し、 KMnO_4 は中性及び弱酸性溶液では直に Mn_2O_3 になるが、アルカリ性溶液では先づ綠色のマンガン酸になり、之れが更に Mn_2O_3 に分解すると言つて居る。Wanklyn 及 Cooper (2), v. Meyer 及 v. Recklinghausen (3) も同様に認めてゐる。又酸性溶液とアルカリ性溶液との反應機轉の相違に就て Morse, Hopkins 及び Walker (4) 等の考察や、v. Meyer 及 Saam (5), Morse と Byers (6), Olsen (7) 等の研究があるが、未だ充分ではない。Just と Kauko (8) が H_2 の KMnO_4 の中性溶液で行つた研究は稍系統的であつて、反應は階段狀に進み、第一階程は緩慢で一モル KMnO_4 と一モルの H_2 が作用することを、 KMnO_4 濃度の變化及び H_2 の分壓の變化から決定して居る。且此際中間產物に五價の Mn-化合物を想定してゐることは面白い點である。

又一方蔘酸を還元劑として行つた古典的な Harcourt と Esson (9) の仕事があり、次で Schilow (10), A. Skrabal (11), Skrabal 及び Preiss (12), Vorländer, Blau, Wallis (13), Sarkar と Dutta (14), Ehrenfeld (15), J. Brown (16) 等の此反應機轉を簡明せんとした論文がある。今其二三をザツト述

べて見ると、

Harcourt と Esson (9) は前述の如く蓚酸の酸化に就き行つたのであつて、二段の逐次反應をなす一次反應で過マンガン酸と蓚酸とで先づ一酸化マンガンを生じ、之れが速に過マンガン酸に作用して二酸化マンガンになる、次に二酸化マンガンと蓚酸とが作用するが、該反應は $Mn^{II} + Mn^{VII} \rightarrow Mn^{IV}$ よりも緩慢であり、爲に反應中二酸化マンガンの濃度は漸次増加して行く。即ち

- | | |
|--|-----------|
| (1) $2Mn(OH)_7 + 5C_2H_2O_4 = 2Mn(OH)_2 + 10CO_2 + 10H_2O$ | 甚緩 |
| (2) $3Mn(OH)_2 + 2Mn(OH)_7 = 5Mn(OH)_4$ | 甚速 |
| (3) $Mn(OH)_4 + C_2H_2O_4 = Mn(OH)_2 + 2CO_2 + 2H_2O$ | 速、但(2)より緩 |

Schilow (10) の研究は蓚酸及び蟻酸を用ゐたもので、其中蟻酸の弱酸性溶液に於る反應は

- | | |
|--|----|
| $2Mn(OH)_7 + 5HCO_2H = 2Mn(OH)_2 + 5CO_2 + 10H_2O$ | 速 |
| $3Mn(OH)_2 + 2Mn(OH)_7 = 5Mn(OH)_4$ | 速 |
| $Mn(OH)_4 + HCO_2H = Mn(OH)_2 + CO_2 + 2H_2O$ | 甚緩 |

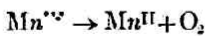
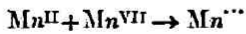
これに依ると酸性溶液で過マンガン酸は四價のマンガンの階程迄は速に進み、其反應中に生じた $Mn(OH)_4$ が次で緩慢に更に還元せられるのである。

Skrabal は Primäroxydtheorie (11) を建てゝ居るのであるが蓚酸に依る研究及び Preiss (12) と行つた蟻酸に依る研究で、Schilow が四價のマンガンの過マンガン酸還元機轉に對して最重要なるものとして居るに對して、彼は之れを Mn^{III} に歸して居る。又酸性溶液中での過マンガン酸還元では初期速度亢進が現れるものであるが、Harcourt 及 Esson, Schilow, Krutwig (17) は二價のマンガンの接觸作用としてゐるが、彼はマンガンの高級酸化階程の作用では第一に Mn^{III} が出來、且つ之れが過

(68)

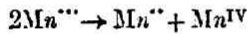
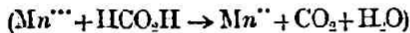
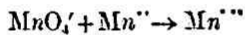
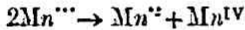
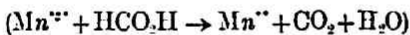
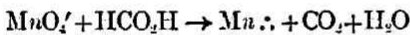
(古谷登) 過マンガン酸の還元作用機轉に就て (其一)

マンガン酸及び他のマンガン高級酸化階程のものより強力なる酸化剤であるから、此の Mn^{III} の中間產生が初期反應に於ける速度恒数上昇を來す所以とする。一般に Skrabal の式は



$$\left. \begin{array}{l} Mn^{II} + Mn^{VII} \rightarrow Mn^{III} \\ Mn^{III} \rightarrow Mn^{II} + O_2 \\ Mn^{III} \rightarrow Mn^{II} + Mn^{IV} \end{array} \right\} \dots\dots\dots \text{Induktionsperiode}$$

であつて、之れは又還元剤の存在せざる時も適合される。Skrabal は蟻酸の作用を強酸性・弱酸性・中性・アルカリ性溶液中で見えてゐるが、今弱酸性溶液に於けるものは



となり、強酸性溶液では一個の Mn^{III} が一分子の蟻酸を蓚酸に酸化する且つ Skrabal は過マンガン酸加里還元の機轉に對しては還元剤の性質には關しない、即ち蓚酸にしる蟻酸にしる同様なメカニズムであると述べて居る。

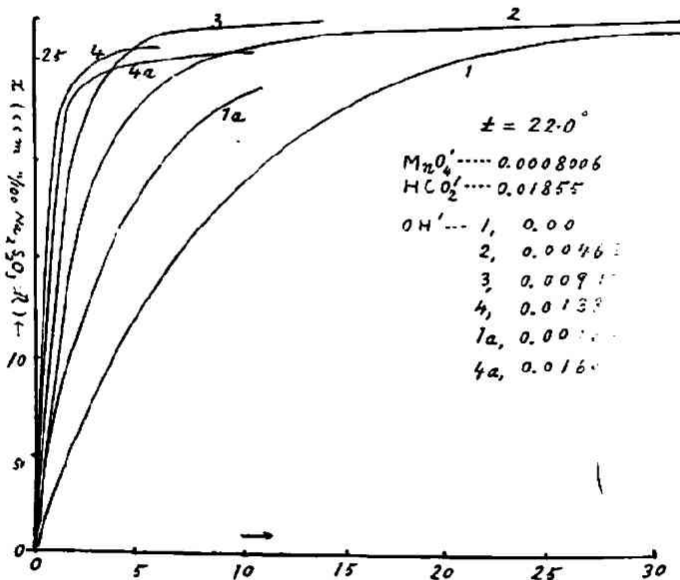
最近になり Holiuta が本問題に關する研究を發表して居る。1922 年から 1925 年に亘り現在までは十一篇の論文を公にし、尙今後之れが研究發表を行ふ様であるが、余は以下 Holiuta の論文を稍精細に紹介する積りである。

〔1〕 弱酸性溶液に於ける過マンガン酸鹽酸反應 (18)

凡て實驗方法は過マンガン酸と他の所要藥を別々に實驗溫度に溫め、溫度が一定になつた後兩者を混じて充分に振盪し、時々刻々之れをピペットで採取し、濃厚沃度加里液に入れ、マンガン高級酸化階程物質の爲に發生した沃度をチオ硫酸鹽溶液で滴定し、其所要量から反應經過を觀察した。これ Hollata が全篇を通じて行つた方法である。

本篇に於て速度恒數は一次反應式から求めて見た。

第一圖 水素イオン濃度の影響



第一圖は水素イオン濃度降下の影響を示したもので、且つ逐次的に反應が進み、水素イオンの少いもの程第一期は速になる。此際沈澱が早く現はれる。總ての實驗に於て迅速な反應は四價のマンガンの酸化價を超えた時に終り、其後は緩慢になる、即ち反應第一期では四價のマ

(70) (古谷登) 過マンガン酸の還元作用機構に就て (其一)

マンガが出来、これが漸次蟻酸に作用する。尙計算した速度恒数から推して二つの反応期は、一つが終らない中に他が進むものとして居る。反応初期に第二マンガン Komplex の色調が現れるので、Skrabal の云ふ如く過マンガン酸還元により第一に生ずるものは四價でなく三價のマンガと考へる。^{*}

反応次數を van't Hoff の方法で計算すると平均 2.14

次に過マンガン酸及蟻酸の濃度を考へて見ると、各一分子宛反応に與る時は二次反應の速度恒数は可成りコンスタントになる、尙兩者の濃度が變ることに依り同程度の分解迄に到る時間は兩者の積に比例し、一方の濃度丈の變化では變らない。其他種々障礙因子があるが反應速度を測定して見ると、少くとも反應第一期に於ては一分子の過マンガン酸が蟻酸一分子を酸化するのである。

此過マンガン酸蟻酸反應が低反應次數を有することを説明する爲に、Holluta は中間產物として甚だ迅速に更に作用する物質として五價のマンガを齎らした。五價のマンガに就ては Sackur, (19) Auger, (20) Werner (21) 等が記載し、Just と Kauko (8) は水素 = 過マンガン酸反應に於て、之れが中間產物として現れる事を假定して、其還元機構を説明してゐる。Holluta は之れが存在を spektroskopisch に明にして居る。

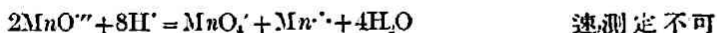
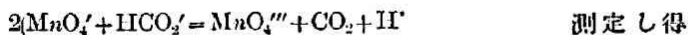
此五價のマンガは酸性、中性、アルカリ性溶液中で次の式の如く分解して行く



五價のマンガはマンガ酸よりも高い酸化電位を有してゐるので

* マンガン定量: Vollhard-Wolff, Donath-Schöffel, Deiss u. a.

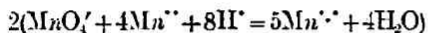
ある。即 Manganit-Manganat 及マンガン酸の弱アルカリ性溶液に(純粹の Manganit-Manganat は強アルカリ性の時に安定蟻酸の過剰を加へると、瞬間的に過マンガン酸が出來、同時に Manganikomplex が現れ、数秒の後には $Mn(OH)_3$ を析出して溶液は混濁して來る。而して反應は緩慢に終りに近くのである。従つて過マンガン酸が蟻酸に作用する際、その初期に於ては



此式では五價のマンガンが三鹽基性アニオンとして含まれて居る。

次に前述の如く各實驗初期に Manganion, Manganikomplex が現れる、これが夫の Primäroxidecharakter の爲に過マンガン酸白體よりも速に蟻酸に作用し、初期反應促進を齎して來る。所が此 Manganion の成生に關しては二途があり、一は五價のマンガンから、他はマンガン酸 + $Mn^{..}$ より來る。尙後者の $Mn^{..}$ は

(1) Mangansuperoxydhydrat の反應から (2) $Mn^{..}$ の分解即 $2Mn^{..} + 4H_2O = Mn^{..} + Mn(OH)_3 + 4H'$ (3) $2Mn^{..} + HCO_2' = 2Mn^{..} + CO_2 + H'$ 等が考へられる。従つて $Mn^{..}$ は種々考察の結果過マンガン酸還元反應に於ては



で進むものである。

以上主要な事を述べた外、其他著者の考や種々の人々の仕事の結果 (22) 等からして、弱酸性溶液中に於る蟻酸に依る過マンガン酸還元は次の如く起るのである。

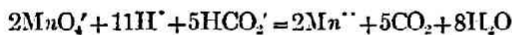
(72)

(古谷登) 過マンガン酸の還元作用機構に就て (其一)

第一期	1. $2(\text{MnO}_4' + \text{HCO}_2' = \text{MnO}_4''' + \text{H}' + \text{CO}_2)$	緩慢測定可
	2. $2\text{MnO}_4''' + 8\text{H}' + 5\text{HCO}_2' = \text{MnO}_4' + \text{Mn}(\text{HCO}_2)_2'' + 4\text{H}_2\text{O}$	瞬時的
	3. $\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2'' \rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + 5\text{HCO}_2'$	平衡
	4. $2\text{Mn}^{++} + \text{HCO}_2' = 2\text{Mn}^{+} + \text{H}' + \text{CO}_2$	1 ヨリ速
	5. $2(2\text{Mn}^{+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}^{++} + \text{Mn}(\text{OH})_2 + 4\text{H}'$	速測定不可
	6. $\text{MnO}_4' + 4\text{Mn}^{++} + 8\text{H}' = 5\text{Mn}^{+} + 4\text{H}_2\text{O}$	速測定不可
第二期	7. $2(\text{Mn}(\text{OH})_2 + 4\text{H}' \rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}$	平衡
	8. $2(\text{Mn}^{++} + \text{HCO}_2' = \text{Mn}^{+} + \text{H}' + \text{CO}_2)$	甚緩慢

特に此第二期の反応は Tower (23), Smith (24), Inglis (25) 等の過マンガン酸の電解還元の研究及び Abbe (26) の電気化学的還元の式より考察したものである。

以上反応式を加へると



即弱酸性溶液中では測定し得る二段の緩慢な階程があり、第一段では速度は(1)の反応式で決まるが、過マンガン酸は過酸化マンガン酸の水酸化物迄還元せられ、第二段では其反応速度は甚緩慢で、Manganion迄還元せられるのである。

尙 $\text{MnO}_4' + \text{HCO}_2' = \text{MnO}_4''' + \text{H}' + \text{CO}_2$ の温度係数を驗べると 1.93 となる。

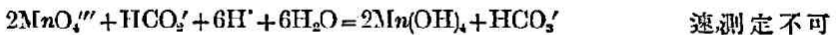
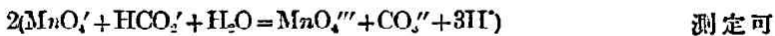
〔2〕 中性溶液に於ける蟻酸過マンガン酸反応 (27)

弱酸性溶液の反応は第一期の終らぬ内に第二期の反応が始まり、又中間産生物なる Mn^{+} が蟻酸に作用して来る爲に、反応速度測定に當り障碍因子を生じ、コンスタントの速度係數を得ることが出来なかつた所が中性溶液ではこの障碍の主原因特に水素イオンの存在しない爲に、其間の反応が明瞭になるだらうと豫期せられる。そして水素イオン濃度の甚僅少の時の實驗を行つて見る。0.001 mol 以上では矢張

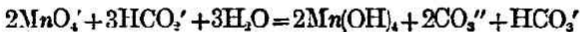
り初期速度亢進があるが夫以下では反應の終りの方に於て速度係数はコンスタントとなる。此速度亢進は反應產物の自家觸媒に依るものではなく、反應初期に存する水素イオンに係るものと言つてゐる。

尙 MnO_4' , HCO_2' の一方或は兩方の濃度を適宜に變へて見ると、二次の速度係数はコンスタントとなる、又 van't Hoff の方法で測算したものの 2,00 となる。即茲於て一分子の過マンガン酸が一分子の蟻酸を變化さすことは明である。

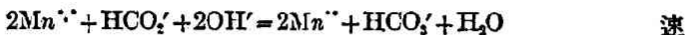
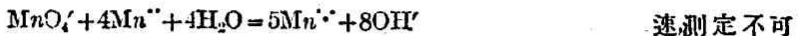
此際の反應は



之を加へると總式は



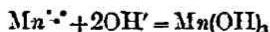
此時も段階的に進む反應は五價のマンガン即 Manganit-Manganat の初期形式に基いて考へられたものである。蟻酸の Primäroxid は茲でも認められない。又酸性溶液に現れたる Mn^{3+} が中性溶液にも發生するか否かと云ふ事に関しては、反應初期に於ける色調の變化等から考へて、Manganikomplex が中間產物として現れる様であるが併し Komplex を強く作る鹽を加へて見るも其反應經過を變化せしめることが出来ない。即中性溶液では之れが其反應經過に對して著明な役は演じない。中間產生に當つては次の式の如く更に次へと反應するものと思れる。



(74)

(古谷登) 過マンガン酸の還元作用機構に就て (其一)

尙此際從屬的ではあるが、三價のマンガンの加水分解的沈降が現れる。即



之れは Deiss (22) が Volhard-Wolff によるマンガン定量の際現れる障壁の原因として認めたものである。

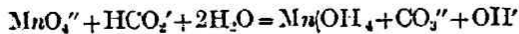
中性溶液での温度係数は 1.88 である。

〔3〕 マンガン酸蟻酸反應 (23)

鹽基性溶液中に於て蟻酸に依る過マンガン酸還元に當つては、中間產物としてマンガン酸が現れることは Skrahal 及び Preiss (12) が認めて居る。著者も是れが實驗を行つて見ると、マンガン酸の酸化階程迄は甚迅速に進み、其後は緩慢に一次反應に従ふ様に見える。且色調の變化を見ると、初め暫しは紫の過マンガン酸と緑のマンガン酸の混合なる青色であるが、夫れが漸次緑になり次に淡青の細い Alkalimangnit の沈澱が現れる。即第一段に過マンガン酸還元により急速にマンガン酸が現れ、次で緩慢に第二段の反應が來り、Alkalimangnit を作り排出して、順次蟻酸イオンを酸化して行くのである。之れに依るとマンガン酸蟻酸反應は簡單な速度法則に従ふ様に見えるが、更に精細なる實驗を行つた。

其實驗成績から得た所は、van't Hoff の方法で反應次數は 1.81 であり、二次式の速度係数の値は各實驗で可成りコンスタントである。其絶對値は反應に與る最初の濃度に依つて變化し、マンガン酸水酸化イオン蟻酸の濃度が増すにつれて夫れは低下することを認めた。特に水酸化イオンの影響が可成り大である。

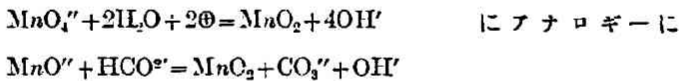
要するに Holluta の考に従ふと、蟻酸に依るマンガン酸還元は第二次式ですゝむもので、簡單なる



なる反應で行れるのである。

斯如き簡單な反應に於ても種々影響を蒙りて色々障礙が来るが夫れは簡単に説明は出来にくい。過酸化マンガンの沈澱を作ること夫れが組成の種々であること及び夫れが吸着性並に反應關與物質の解離状態に歸するものであり、又反應中に作らるゝ速度抑制作用を有する水酸化イオンの作用に依るものである。

Sackur 及 Taegener (29) がマンガン酸の電氣化學的還元に與へたる式



が表れる。

又弱アルカリ性溶液に於てのみマンガン酸の自家分解が行れる。其式は

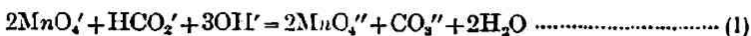


此式では他の條件が同じであつて、水酸化イオン濃度が變る時は酸素の解離壓は水酸化イオン濃度の四乗に逆比例する。従つてマンガン酸の酸化ポテンシヤル並に酸素壓はアルカリ性が高まると共に下つて来る。

[4] アルカリ性溶液に於ける過マンガン酸・蟻酸反應 (30)

前篇でアルカリ性溶液に於ける過マンガン酸・蟻酸反應の中で、第二段の反應即マンガン酸が Alkalimanganit になる機轉を述べた。茲では第一段の反應即過マンガン酸がマンガン酸になる機轉を研究した。

此第一期反應に於ける化學量論的關係は、之迄の得た結果に依ると



(76)

(古谷登) 過マンガン酸の還元作用機轉に就て (其一)

今水酸化イオン濃度を一定にして、過マンガン酸蟻酸の濃度を變化し實驗を行ふと、上式の關係がよく宛はまり、此際蟻酸の初期濃度如何に對しては速度係数の絶對値は無關係になつて居る。同時に此反應は二次反應で、1分子宛が作用するもので、van't Hoffの方法で、平均1.80といふ價を得た事でも確められて居る。然し此強アルカリ性溶液中で、二次反應速度係数は過マンガン酸の濃度が高まると低下することゝも明かになつた。之れは過マンガン酸の解離狀態の變化に原因を求めて居る。

次に重要なのは水酸化イオン濃度の反應經過に及す影響であつて、第一表で明である

第 一 表

實驗番號	NaOH	OH'	解 離 度 、	K ₂	K ₂ '
	濃度 mol/Liter				
8	0.05015	0.05383	0.874	121	(112)
9	0.12524	0.10458	0.835	143	123
10	0.25076	0.20336	0.811	165	122
11	0.50152	0.39671	0.791	198	114
12	1.00304	0.73839	0.736	277	121

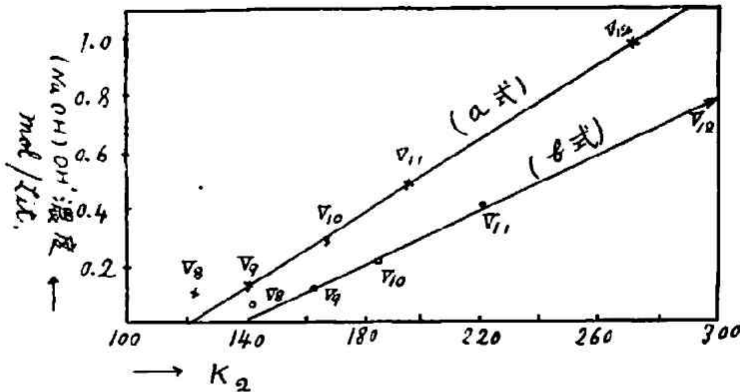
即水酸化イオン濃度が高る時速度係數も高つて來て、此關係を圖示すると(第二圖)

此二つの直線の式を書いて見ると

$$K_2 = 153 C_{\text{NaOH}} + 124 \dots\dots\dots (a)$$

$$K_2 = 211 \cdot C_{\text{OH}'} + 120 \dots\dots\dots (b)$$

第二圖 (b式ハ20區線右ニ移動セルモノナリ)



實驗に依ると單位時間に於ける速度増進は水酸化イオン濃度に比例し、之れが觸媒的に作用する如く見える。非促進反應の速度係数は上式から 120 或は 124 である。従つて此の速度係数は次式から得られる。

$$K_2' = \frac{1}{(a-b)t} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} - 211 \cdot \text{Con} \dots \dots \dots (2)$$

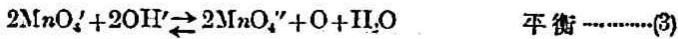
此れが第一表 K_2' に示したもので、此式が當てはまる時は水酸化イオンの過剰があり全経過中コンスタントとみなす時である。

次に此低い反應次數の根據及び過マンガン酸の存在に於けるマンガン酸の態度を考察して見る。

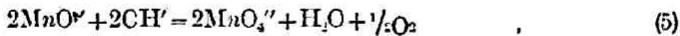
第一に考へることは弱酸性及び中性溶液で認めた如き直に更に反應するマンガンの中間産生物の形成であるが、之が茲には認められない。又蟻酸イオンの Primäroxyd の形成といふ考も、酸性溶液中の過マンガン酸還元の際に現れた M^{2+} の生成も、此場合考へられなかつた。それで酸素分離説 (Sauerstoffabspaltungstheorie) を立て、之れを説明した。實驗した反應では

(78)

(古谷登) 過マンガン酸の還元作用機構に就て (其一)



が起る。(3)の式で負荷電を有する過マンガン酸から水酸化イオンがアトムの状態の酸素を分離し、之が蟻酸を酸化し同時に放電する。かかる平衡は次の反應に基くものである。



即 MnO_4' 又 MnO_4'' にしろ、その陰イオン自體が酸化作用を営むのではなく、夫等の影響の爲に分離され平衡状態に在る酸素が水酸イオンを酸化するので、且此際の原子狀の酸素は他の諸家の反應で見る様に、(31) 二次的に分子の分解で出来るのではなく、最初から酸素原子を作るのである。

即過マンガン酸還元では酸素原子が出来て、夫れが過マンガン酸をマンガン酸に分解する。所がこれは測定出来る位に緩慢であり、蟻酸イオン酸化も緩慢である。然し原子態酸素が長く溶液中にあるとは考へられないから、恐らく水酸化イオンが Anlagerungsprodukt を作り、還元剤に此酸素を與へ酸化作用を起すのだと考へる。其の酸素の Anlagerungsprodukt として $\text{H}-\text{O}-\text{O}-$ の形を考へて

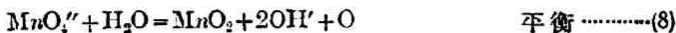


に依つて蟻酸イオンに作用するとして居る。

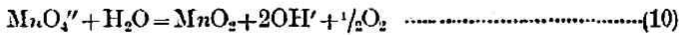
更に(3)式から

$$K_1 = \frac{\sqrt{p\text{O}_2} [\text{MnO}_4'']}{[\text{MnO}_4'] [\text{OH}']} \quad \cdots \cdots (7)$$

又(3)(4)にアナロジーに蟻酸に依るマンガン酸還元に於ても



而して一定の條件の下では、(8)式は酸素を發生して自然に、次の式が成立する



故に
$$K_2 = \frac{\sqrt{p\text{O}_2}[\text{OH}']}{\sqrt{[\text{MnO}_4^{''}]}} \quad \text{-----}(11)$$

所が Sackur 及び Taegner (29) は電位差測定に依り K_1 の絶対値 2.8×10^3 なる値を出し、Holluta は兩者の論文の成績から K_2 の値を計算して 53.1 を得て居る。

又 Sackur 及 Taegner (29) は酸素の解離壓を測り、これが過マンガン酸とマンガン酸の一定規アルカリ溶液中同濃度に存在するものと平衡する時は $6 \cdot 10^{13}$ 氣壓、マンガン酸の一定規アルカリ溶液と平衡にある時は 10^7 氣壓となる、而しこれは 10^7 氣壓の方が正しいのである。其間に著しい差がある。之に依ると酸素を發生してマンガン酸が分解することは過マンガン酸イオン濃度が相當にある時は現れない。

Holluta が (7)(11) の式から酸素壓を計つて見ると 0.001 mol の過マンガン酸が過マンガン酸及マンガン酸が同量になつた時、其際 $[\text{OH}'] = 0.1 \text{ mol}$ とすると、(7) から $6 \cdot 10^3$ 、(11) から $2 \cdot 10^4$ となる。斯の如く僅少なる濃度に於ても、既に過マンガン酸は最初濃度 0.001 が其半量を使用した時も、其時現れるマンガン酸は酸化劑として作用しないのである。

尙此關係を明にして見ると

(7)(11) から
$$\sqrt{p\text{O}_2} = \frac{K_1 \cdot [\text{MnO}_4^{''}][\text{OH}']}{[\text{MnO}_4^{'}]} \quad \text{-----}(12)$$

$$\sqrt{p\text{O}_2} = \frac{K_2 \cdot \sqrt{[\text{MnO}_4^{''}]}}{[\text{OH}']} \quad \text{-----}(13)$$

其右項が同じ時、即マンガン酸が過マンガン酸と共に與つて酸化劑として作用し得る時は

(80)

(古谷登) 過マンガン酸の還元作用機構に就て (其一)

$$\frac{K_1 \cdot [\text{MnO}_4'] [\text{OH}']}{[\text{MnO}_4'']} = \frac{K_2 \cdot \sqrt{[\text{MnO}_4'']}}{[\text{OH}']} \dots\dots\dots (13)$$

$$[\text{MnO}_4'] = 0.001 - [\text{MnO}_4''] \text{ を入れる時は} \dots\dots\dots (14)$$

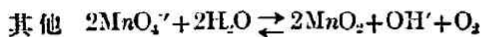
$$\frac{28.0}{53.1} = \frac{[\text{MnO}_4''] \cdot \sqrt{[\text{MnO}_4'']}}{0.001 - [\text{MnO}_4'']} \dots\dots\dots (15)$$

$$[\text{MnO}_4''] (0.528 + \sqrt{[\text{MnO}_4'']}) = 5.28 \times 10^{-4} \dots\dots\dots (16)$$

$$\text{故に } 0.00095 > [\text{MnO}_4''] < 0.00094 \dots\dots\dots (17)$$

即過マンガン酸濃度が 0.00005 になり発生したマンガン酸が 0.00095 になった時に初めてマンガン酸が酸化剤として有効になるのである。

以上本篇は長く述べたが、要約すると、アルカリ性溶液に於ける過マンガン酸還元は二段に亘つて経過するもので、第一段では過マンガン酸がマンガン酸になり、第二段で Alkalimanganit となる。其第一段の反応は二次反応で一分子の過マンガン酸と一分子蟻酸が作用する、そして出現するマンガン酸の態度及び低い反応次數を明にする爲に酸素分離説を建て過マンガン酸自身が蟻酸を酸化するのではなく OH' により分離された酸素により行れるので、其處に OH' の Anlagerungsprodukt を假定した、

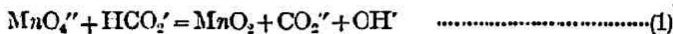


の平衡恒数が Sackur 及 Taegner の成績からして 18–20°C で 53.1 なる値を計算したのである。

最後に此際の温度係数は 2.06 である。

[5] マンガン酸還元の機構及アルカリ性との関係(32)

[3]に於てアルカリ性溶液に於けるマンガン酸還元では



で進む OH' が反応速度に影響し、アルカリ度が高まると速度係数は下

ることを知つた。茲では其影響の本態及び前項述べた酸素分解説が此れにも常はまるか否か、更に酸性及び中性溶液中に現れた中間産物なる五價のマンガンが出現するか否かを檢した。

先づ $[\text{OH}^-]$ の僅少な實驗を行ふて見ると第二表の如くで、第酸濃度が上る時速度は下つて来る。

$[\text{OH}^-]$ の影響は單一でなく、これを圖示して見ると(第三圖)

第 二 表

0.001 mol Na_2MnO_4
 0.001 mol HCO_2Na
 n mole NaOH in 1000c.c.
 $t=14'$

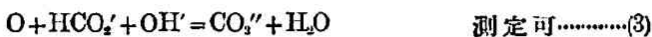
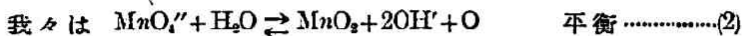
0.001 mol Na_2MnO_4
 0.01 mol HCO_2Na
 n mole NaOH in 1000c.c.
 $t=14'$

實驗番號	n	K_2	實驗番號	n	K_2
1	0.1	1.15	9	0.1	0.85
2	0.2	0.84	10	0.2	0.64
3	0.3	0.79	11	0.3	0.64
4	0.4	0.80	12	0.4	0.68
5	0.5	0.89	13	0.6	0.78
6	0.6	1.03	14	0.8	0.90
7	0.8	(2.02)	15	1.0	1.00
8	1.0	(2.66)			

$$K_2 = \frac{1}{t_2 - t_1} \left(\frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a - x_1} \right)$$

$$K_2 = \frac{100}{0.4343(t_2 - t_1)} \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)}$$

之に依るとアルカリ度が速度に及ぼす影響は二つあり、僅少のアルカリ度ではアルカリ度の高まると共に反應抑制が、0.3 mol 以上では速進が現れる。其中間にアルカリ度に無關係の所がある。

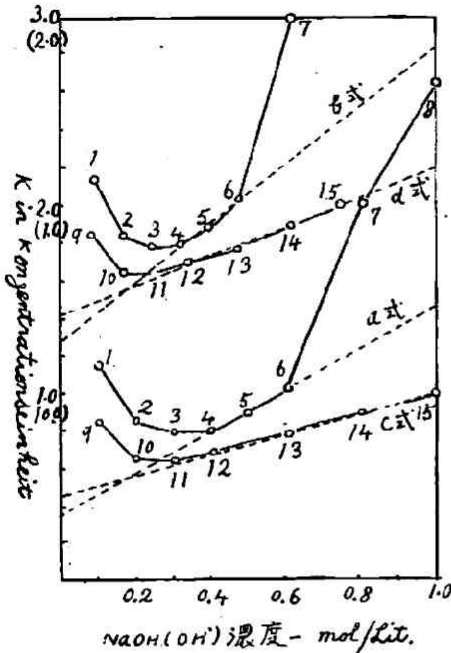


(52)

(古谷登) 過マンガン酸の還元作用機構に就て (其一)

第三圖

(實線が實驗値、點線が計算式ヨリ)



(2)からマンガン酸が酸素原子を分離する壓力は

$$pO_2 = \frac{795 \cdot 10^4 [\text{MnO}_4']^2}{[\text{OH}']^2} \quad \dots\dots\dots(4)$$

今マンガン酸濃度 1.0, $[\text{OH}']$ 0.684 及 0.164 (全アルカリ度 0.1 及 0.2) を入れると $1.6 \cdot 10^{11}$ 及 $1.1 \cdot 10^{10}$ 氣壓となる。

實驗 1 及 2 に於て速度恒数は $[\text{OH}']$ の平方根に逆比例する、

$$\text{即 } k_2 = \frac{0.337}{\sqrt{[\text{OH}']}} \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\text{故に } k_2 = \frac{0.337}{\sqrt{795 \cdot 10^4}} \cdot \sqrt{pO_2} \quad \dots\dots\dots(6)$$

この pO_2 に計算した値を入れる時は實驗 1 は 1.16, 實驗 2 は 0.83 といふ値を得て可成り實

驗成績と一致した値となる。實驗 9, 10 にも同時にして

$$k_2 = \frac{0.253}{\sqrt{[\text{OH}']}} \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$k_2 = \frac{0.253}{\sqrt{795 \cdot 10^4}} \cdot \sqrt{pO_2} \quad \dots\dots\dots(8)$$

其 k_2 の値は 0.87, 0.63 となる。これも亦よく一致した値である。

以上より $[\text{OH}']$ の速度係数に及ぼす影響は酸素壓に關し、從つて溶液中の分離酸化性酸素の濃度に關する。即アルカリ度の低い所では

速度係数は $[\text{OH}']$ の平方根に逆比例し、マンガン酸より分離される酸素分壓の八乗に正比例する。

併し今 (6) (8) より得た速度係数は $[\text{OH}']$ の高まると共に實際の觀察のものよりも低下する。これはマンガン酸が酸素を分離する際 OH' の影響により新しき中間産物或は他の終産物が伴ふのではないかと考へられる。Holluta は之に對して $[\text{OH}']$ の高い時はマンガン酸還元の際終産物として過酸化マンガンの水化物が現れ、これが著明な鹽類作用を有して居ると考へて居る。

この四價のマンガンの弱酸性の性質は MnO_3'' の第一成生が考へられ夫れは加水分解する。其成生及分解は



併しこれは今述べてゐる反應では著しくない。

更に過酸化マンガン及び其誘導體等の沈澱の吸着能力が反應經過に對しての意義の有無が問題となる。Holluta の觀察に依ると此反應に於ては大なる影響がないと言ふ。

又 Braumers (33) が Arsenit に依るアルカリ溶液中に於ける過マンガン酸還元に當りて、一定の條件では過酸化マンガンの還元が更に起ると云ふ。かゝる還元は蟻酸に依る時も亦起るのであるが之れは甚だ僅少であつて、唯反應速度が甚緩慢で、この長時間内に生じた沈澱の還元が更に可成り進んだ時にのみ、正常反應經過に障礙を與へるものである。

從つて逐次反應の經過及びマンガン酸還元の化學量論的關係に對しては何等決定を與へて居ないが簡單なものではない様である。

第三圖に依ると $[\text{OH}']$ が 0.4 からは直線上に速度恒数が $[\text{OH}']$ と

(84)

(古谷登) 過マンガン酸の還元作用機構に就て (其一)

共に高まる。即速度上昇は $[\text{OH}^-]$ に正比例する。これは恰度アルカリ性溶液中に於ける過マンガン酸還元に於て見た関係と同一である、其直線を表す式は

$$\begin{array}{ll} \text{實驗 4-6} & \begin{cases} K_2 = 1.10C_{\text{NaOH}} + 0.35 & a \\ K_2 = 1.55C_{\text{OH}^-} + 0.29 & a \end{cases} \\ \text{實驗 11-15} & \begin{cases} K_2 = 0.55C_{\text{NaOH}} + 0.48 & c \\ K_2 = 0.77C_{\text{OH}^-} + 0.34 & d \end{cases} \end{array}$$

この式から得た値と實驗的に得た結果とはよく一致してゐる。

(第三表参照)

第 三 表

實驗番號	C_{NaOH}	C_{OH^-}	$K_2(\text{測定})$	$K_2(\text{計 算})$	
				a, c 式ヨリ	b, d 式ヨリ
4	0.4	0.320	0.80	0.79	0.79
5	0.5	0.396	0.89	0.90	0.90
6	0.6	0.469	1.03	1.01	1.02
11	0.3	0.243	0.64	0.63	0.62
12	0.4	0.320	0.68	0.68	0.68
13	0.6	0.469	0.78	0.79	0.79
14	0.8	0.608	0.90	0.90	0.90
15	1.0	0.735	1.00	1.00	1.00

此アルカリ度が高い時の速度上昇は恐らく OH^- の觸媒的促進作用に依るものであらうと云ふ。即アルカリ度の低い時に認めた OH^- の抑制作用は、アルカリ度が高まる時は其觸媒的促進作用の爲に被れて來て、 $[\text{OH}^-]$ に正比例する様になる。

此反應に於ける溫度係数を種々のアルカリ度で計算して居るが、1.90-1.79 といふ値で、アルカリ性溶液に於ける過マンガン酸還元の溫

度係数より低いのである。

[6] マンガン酸還元の中間産物としての Manganit-Manganat (34)

茲では強アルカリ性溶液中に於ての反應機轉を明にし、其際の中間産物として出現する Manganit-Manganat に就き述べる。

五價のマンガンに就ては諸家の研究がある (35)。特に Sackur は $5K_2O \cdot Mn_2O_3$ 或は $8K_2O \cdot Mn_2O_3$ 又 $Na_2O \cdot Mn_2O_5$ の如きを、Auger は $Na_2O \cdot Mn_2O_5 \cdot 8H_2O$ の如き化學式のものを考へて居る。併乍ら五價のマンガンに就き其性狀に關しては精細に知られて居らない。Holluta はマンガン酸と五價のマンガンなる Mangani-Manganat との區別を吸収スペクトラで決定せんとした。抑もマンガン化合物の吸収スペクトラの研究はいろいろある。過マンガン酸に關しては Adolfini (36)、マンガン酸に就ては Vogel 等の研究がある。

Holluta が Auger の方法に依つて Mangani-Manganat を作り、検査した結果は第四表に示した如くである。

第 四 表

實驗番號	$C_{Na_2MnO_4}$	C_{Na_2MnO}	C_{NaOH}	ス ペ ク ト ル ム 吸 收 範 圍
1.	0.15	—	6.50	甚強：紫外 $\rightarrow 463\mu$. 甚弱：赤外 $\rightarrow 694\mu$. 不明瞭ナル「バンド」 $557 \rightarrow 652\mu$.
2.	0.02	—	0.25	甚強：紫外 $\rightarrow 462\mu$. 甚弱：赤外 $\rightarrow 696\mu$. 「バンド」ナシ
3.	—	0.02	11.0	甚弱、不明瞭：紫外 $\rightarrow 428\mu$. 完全：赤外 $\rightarrow 631\mu$, 少シ弱ク $\rightarrow 598\mu$
4.*	—	0.01	7.0	甚弱、不明瞭：紫外 $\rightarrow 453\mu$. 完全：赤外 $\rightarrow 670\mu$, 甚弱ク $\rightarrow 625\mu$

*Manganit-Manganat ハ一部分 Manganit 及 Manganat = 分解ス

(85)

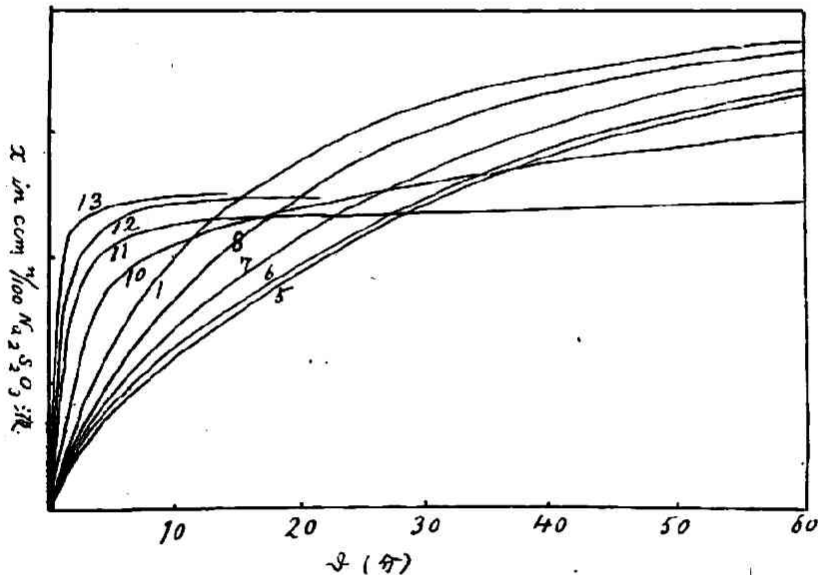
(古谷登) 過マンガン酸の還元作用機序に就て (其一)

これに依ると Mangani-Manganat の主吸収線は赤に、マンガン酸のは青にあることが明である。

茲に於て過マンガン酸或はマンガン酸還元に於て中間産物として Mangani-Manganat が現れる。これが一定時溶液中で安定であれば、これが吸収線を検査することに依つて、その存在を確定する事が出来る。そこでアルカリ度 0.2-10.0 モルの所迄マンガン酸還元の實驗を行ふた。

其實験成績を圖示すると第四圖の様である。

第 四 圖

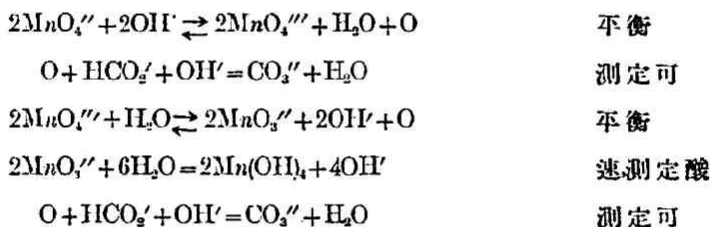


即弱アルカリの時でも 2.0 mal 位になる時は僅かの Mangani-manganat の中間産生があり、それが速度係數に對して障蔽的に作用する。アルカリ度の高い所では明に中間産物として出來て、初めマンガン酸の緑

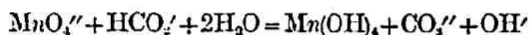
色が淡青色となり、其溶液は Mangani-Manganat の吸収スペクトラを示すのである。

圖に依ると實驗 6 迄は一次反應の對數曲線を示してゐて、それ以上は二段反應を取る事が明になつて居る。即アルカリ度の高まるにつれて初めは急に經過し Mangani-Manganat の酸化階程を超えて後は益々緩慢に進むのである。

即強アルカリ性溶液に於けるマンガン酸還元は、弱アルカリ性溶液に於ける過マンガン酸還元と同じく、二段で進むもので、第一段ではマンガン酸が急速に Mangani-Manganat になり、之れが第二段に於て緩慢に存在せる蟻酸を酸化して行く。之れを酸素分離説を基として式で示すと



之等の式を加へると



尙 Mangani-Manganat がマンガン酸の存在に於て酸化剤として有効になる時はマンガン酸の酸素分離壓が Mangani-Manganat の夫れと同じになつた時に初るもので過マンガン酸の存在でマンガン酸が酸化作用を呈する様になる關係と同一である。

又 OH' の反應速度に及ぼす影響は第四圖に示されてゐるもので知られるが、之れは可成り複雑である。大體に於て第一段は OH' で促進せられ、第二段は緩慢になるのであるが、マンガン酸から分離する酸素

(83)

(古谷登) 過マンガン酸の還元作用機構に就て (其一)

壓はマンガン酸の作られた Mangani-Manganat 及び OH' の濃度に関係してゐて, Mangani-Manganat の酸素壓は溶液のアルカリ度に関する。而してマンガン酸の酸素解離壓は $[\text{OH}]$ の平方根に正比例し, Mangani-Manganat の酸素壓は $[\text{OH}]$ の六乗に逆比例して居る。

文 獻

- (1) Jones, Jour. chem. Soc., 29, 641, (1876); 33, 95, (1878).
- (2) Wanklyn and Cooper, Phil. Mag., [5], 6, 288, (1878).
- (3) v. Meyer u. v. Recklinghausen, Berichte Deutsch. Chem. Ges., 29, 2549, (1896).
- (4) Morse, Hopkins a Walker, Amer. Chem. Journ., 18, 401, (1896).
- (5) v. Meyer u. Saam, Berichte Deutsch. Chem. Ges., 30, 1933, (1897).
- (6) Morse and Byers, Amer. Chem. Journ., 23, 313, (1900).
- (7) Olsen, Amer. Chem. Journ., 29, 242, (1903).
- (8) Just u. Kauko, Zeitschr. physik. Chem., 76, 601, (1911); 82, 71, (1913).
- (9) Harcourt und Esson, Phil. Trans., 153, 193, (1866).
- (10) Schilow, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., 36, 2735, (1903).
- (11) A. Skrabal, Zeitschr. f. anorg. Chem., 42, 1, 60, (1904).
- (12) Skrabal u. Preiss, Monatschr. f. Chem., 27, 503, (1906).
- (13) Vorländer, Blau u. Wallis, Ann d. Chem., 345, 251, (1906).
- (14) Sarkar u. Dutta, Zts. anorg. Chem., 67, 225, (1910).
- (15) Ehrenfeld, Zts. anorg. Chem., 33, 117, (1902).
- (16) J. Brown, Zts. anorg. Chem., 47, 314, (1905).
- (17) Krutwig, Zts. physik. Chem., 2, 787, (1888).
- (18) Josef Holluta, Zts. physik. Chem., 101, 34, (1922).

-
- (19) O. Sackur, Bericht d. d. Chem. Ges., 43, 381, 448, (1910).
- (20) V. Auger, Compt rend. d. l'Acad. des Scien., 150, 470, 1910); Zentbl., 7417, 1, (1910).
- (21) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chem., 2 Aufl. 23, (1909).
- (22) Müller u. Kappe, Zts. anorg. Chem., 68, 160, (1910); J. Obrist, Monatsschr. f. Chem., 41, 555, (1920); Deis, Chem. Zt., 34, 237, (1910).
- (23) Tower, Zts. f. physik. Chem., 18, 17, (1895); 21, 90, (1892); 32, 566, (1900).
- (24) Smith, Zts. f. physik. Chem., 21, 93, (1896).
- (25) Englis, Zts. f. Elektrochem., 9, 226, (1903).
- (26) Abbeg. Handbuch d. anorg. chem., Bd. IV/2, 827, (1913).
- (27) Josef Holluta u. Nikolaus Weiser, Zts. f. physik. Chem., 101, 489, (1922).
- (28) Josef Holluta, Zts. f. physik. Chem., 102, 32, (1922).
- (29) Sackur u. Taegener, Zts. f. Elektrochem., 18, 718, (1912).
- (30) Josef Holluta, Zts. f. physik. Chem. 102, 276, (1922).
- (31) Van't Hoff, Zts. f. physik. Chem., 16, 411, (1895); Evan (Zts. f. physik. Chem., 16, 321, (1865); Jorissen (Zts. f. physik. Chem., 22, 34 et 54, 23, 667, (1897); Elster u. Geitel, Ann. d. Physik (3), 37, 324, (1889), 39, 331, (1890).
- (32) Josef Holluta, Zts. f. physik. Chem., 106, 276, (1923).
- (33) Brauners, Zts. f. analyt. Chem., 55, 225, (1916).
- (34) Josef Holluta, Zts. f. Physik. Chem., 106, 324, (1923).
- (35) Rosentdiehl, Mem. de l'Acad. Stanislas, Strasobarg, Bd. 1863/64; Dulaurier, Chem. News, 20, 249, (1869); Auger et Billy, Compt rend. de l'

(90)

(古谷登) 過マンガン酸の還元作用機序に就て (其一)

Acad de Scien., 138, 500, (1904); Sackur u. Bahr, Zeitschr. f. anorg. Chem., 73, 101, (1912).

(96) Adolfini, Rend. d. l'Acad. d. Lincei, 29, 33; 87, (1920).

(昭和二年二月—物理化学雑誌會にて)