

Thermal Analysis of the Catalytic Actions of Colloids (I)

Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Colloidal Platinum

By

Eiji Suito.

Abstract

Since Bredig and his co-workers studied in detail the catalytic decomposition of hydrogen peroxide by colloidal metal, numerous researches have been made. But all the measurements of them have been done by means of chemical analysis, such as titration and the measurement of evolving oxygen, which might be inadequate for the examination of the initial part of the reaction. Therefore, using the thermo-analytical method which originated with Prof. S. Horiba, the author investigated the said reaction to elucidate its mechanism.

In a glass calorimeter (a Dewar vessel as Fig. 1.) dipped in a thermostat ($30 \pm 0.005^\circ\text{C}$.) the platinum sol 50cc. ($5 \sim 15 \times 10^{-6}$ gm. atom) prepared by Bredig's method is quickly mixed with the hydrogen peroxide solution 50cc. (ca 0.003 gm. mol). Soon after this, the change of temperature in the reaction system was observed by means of Beckmann's thermometer. The t - ΔT curve was obtained from this observation, and hence the reaction velocity $\frac{dx}{dt}$ and the reaction heat Q were calculated from formula (1). Further, the velocity constant of the first order reaction k , was gained from the t - $\log \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$ relation. The experiments were carried out over a considerable range of the amounts of the colloid and hydrogen peroxide, and the results obtained by this analysis are shown below.

The reaction proceeded consecutively in two stages—earlier and later.

1) The Earlier Stage (ab in Fig. 3). The reaction type in this stage could not be determined, but it was found that the mean reaction velocity was generally proportional to the second power of the amount of the colloid and to the first power of the amount of hydrogen peroxide. The duration of this stage (1 min.—4 min.) was seldom affected by the amount of hydrogen peroxide, while the larger the amount of the colloid, the shorter it became. It should be added that this stage was found for the first time by means of thermal analysis.

2) The Later Stage (cde in Fig. 3). This stage, which was the main part of the reaction, was exactly of the first order reaction, and its velocity constant was proportional to the second power of the amount of the colloid.

The heat of the decomposition of hydrogen peroxide was 23.9 ± 0.5 Kcal. as mean value. Moreover, it is interesting to mention that the colloid increases its activity when left alone.

The Laboratory of Physical Chemistry,

Kyoto Imperial University, Nippon.

September, 1936.

熱解析によるコロイド觸媒作用の研究 (第一報)

白金コロイドによる過酸化水素の分解

水 渡 英 二

〔I〕 緒 言

溶液反應に於て過酸化水素の水と酸素への分解はその過程の簡単な爲に古來種々の方面より反應機構を明らかにせんとされてゐる。その内 Bredig 氏一派は酵素と性質が類似してゐる事より "Anorganische Fermente" と稱へた金屬コロイドによる接觸分解に對し詳細なる研究を遂げた。¹⁾ その後この方面のみにても多數の研究があるが、²⁾ 總て反應速度の測定手段には滴定又は酸素瓦斯定量の化學分析法が用ひられてゐる。

液體系に於ける反應速度の熱解析は簡單なる硝子製カロリメーターを用ひ反應系の溫度變化を時間的に觀測するものにて、略その連續的測定が可能である。³⁾ 既に二三の反應が研究され良好なる結果が得られてをり、特に反應初期の追究に有力なる事を示してゐる。⁴⁾

本研究はこの熱解析法を用ひ白金コロイドによる過酸化水素の分解を検し、コロイドの觸媒作用並びにそれによる接觸分解の機構を明らかにせんとした。

〔II〕 實 驗 材 料

水 白金コロイドの媒質及び過酸化水素の溶媒には總て次の如くにして作った純度高き水を使用した。即、二回蒸溜水に少量の過マンガン酸加里及び苛性加里を加へバイレックス製凝縮管を用ひ蒸溜してきた水に、炭酸ガスを除去した空氣を數日間通じて得た樽導水(比導率度約 $2 \sim 3 \times 10^{-6}$)である。尚、容器には總て硬質硝子を用ひた。

白金ゾル Bredig 氏の電氣的分散法に依つて製した。その生成時間を短縮する爲、電鈴式自動斷續裝置を作り、電壓 40volts、電流 6amp. を通じたるに、一時間足らずにして電氣火花が殆んど見えざる程濃き暗褐色の白金ゾルを得た。かゝる原液を數日放置し大粒子を充分に沈澱せしめた後、その上澄液 100cc. を吸出し 400cc. に稀釋して貯藏した。

この白金ゾルを限外顯微鏡下に見たるに粒子の大きさは一様でなかつたが、限外濾過により分別すること

- 1) G. Bredig u. R. Müller von Berneck; Z. phys. Chem., **31**, 259-353 (1899)
G. Bredig u. K. Ikeda; *ibid.*, **37**, 1-68 (1901)
G. Bredig u. W. Reiders; *ibid.*, **37**, 323-341 (1901)
G. Bredig; Anorganische Fermente (Leipzig, 1901)
G. Bredig u. Fortner; Ber. Dtsch. Chem. Ges., **37**, 798-810 (1904)
- 2) D. M. McIntosh; J. Phys. Chem., **6**, 15-44 (1902)
C. Paal u. C. Amberger; Ber. Dtsch. Chem. Ges., **37**, 124-133 (1904)
H. V. Tartar & K. N. Schaffer; J. Am. Chem. Soc., **50**, 2604-2610 (1928)
B. Wiegel; Z. phys. Chem. (A), **143**, 81-93 (1929)
M. A. Heath & J. H. Walton; J. Phys. Chem. **37**, 979-990 (1933)
- 3) 堀場及佐藤; 物理化学の進歩, **6**, 16-46 (1932)
堀場及馬場; 同上, **6**, 47-61 (1932)
- 4) 外山; 物理化学の進歩, **6**, 177-193 (1932)
神前; 同上, **9**, 63-94 (1935)
中西; 同上, **9**, 95-118 (1935)

なく用いた。又保護膠質は加へなかつたが安定なもので二三ヶ月貯蔵するも殆んど沈澱を生ぜず、唯塵埃等の爲それを核とした屑毛様浮游物を認めるのみであつた。

原液 100cc. に水酸化アルミニウムを加へ白金を全部沈澱せしめ、その重量を秤つた處6~8mg. であつた。

過酸化水素溶液 メルク製ペルヒドロール(30%濃厚過酸化水素液)を稀釋して用いた。これは純粹にて硫酸を含まないが、安定剤として或種の有機酸を有し相當酸性を呈する。しかし本實驗を行つた濃度では pH5.5 前後にて何ら悪影響を及ぼすものでないと思はれた。

[III] 實驗裝置

化學反應の熱解析に於ては反應による反應系の溫度の變化を測定する。即、本實驗にては白金コロイドによる過酸化水素の接觸分解により發生する熱の變化の現れを時間と共に測定するのである。その値 $\left(\frac{dT}{dt}\right)$ と豫め測定してをいた反應器に特有な冷却速度 $\left(-\frac{dT'}{dt}\right)$ 及び反應器を含む反應系の熱容量(W)の値より

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

なる基本式により後述の解析方法に従ひ反應速度 $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ 及び反應熱(Q)を知るを目的としてゐる。

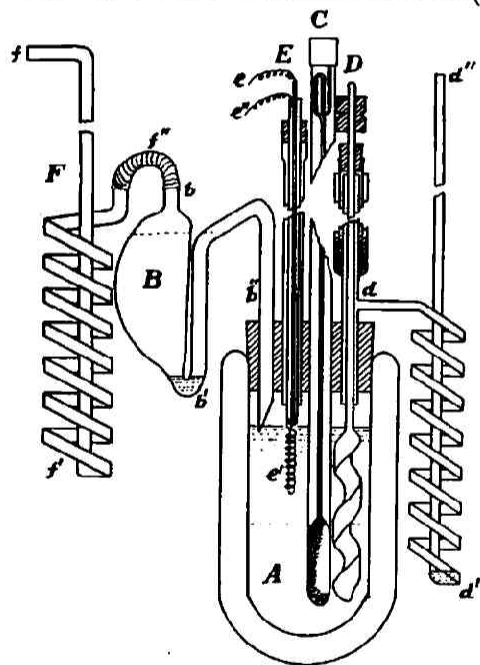


Fig. 1.

後に b' に液は少量残るも常にその量は一定である。

[IV] 實驗方法

上述の裝置を用ひて測定を行ふには、先づ白金コロイド貯藏液より一定量を取り 70cc. に稀釋した液の 50cc. を A 内に入れ、又一定濃度の過酸化水素溶液 50cc. を b より B 内に入れる (先づその濃度の過酸化水素溶液で B 内を洗ひ、次に 50cc. を B に入れ一度 b を一寸と吹き b' より流出せしめる。b' に一定量残つた上に正確に 50cc. を入れる)。斯く容器に試料を充した後、B, C, D 及び E を保持するゴム栓を A に密閉し、接続部を蜜蝋で封じ、ゴム管 f' を b に被せ B と F を連絡せしめ恒温槽内に浸す。恒温槽の溫度は全實驗を通じて $30 \pm 0.005^\circ\text{C}$ に保つた。次に加熱器 E に電流を通じて A 内のコロイ

その測定裝置の主要部は第一圖に示す如く 硝子製カロリメーターにて從來のものと大差はない。A は約内徑4.5cm. 外徑6.5cm. 深さ12cm. の Dewar 瓶であり、C はベックマン氏寒敏計、D は硝子製の攪拌器である。その上方は水銀閉鎖により外界と断たれ別に側方 d より蛇管の排氣管 d' d'' が附してあり、回転速度は全實驗を通じ $300 \pm 20 \text{ r. p. m.}$ とした。E は水當量及び冷却速度測定に用ひる電氣的加熱器にて、二重硝子管の先に約太さ0.3mm. 長さ20cm. (重さ0.46gm.) の白金線 e' を有し、硝子管内の水銀を介して導線 e, e'' と接続してゐる。尙、この白金線による過酸化水素の分解を防ぐ爲自由上下し得る。白金線の抵抗は Wheatstone 橋法により正確に求めたるに實驗溫度 (30.0°C) に於て 0.493ohm であつた。B は容量約 60cc. の硝子容器にて、ゴム管 f' により別に固定された送氣蛇管 F と連絡せしめる。B 内の液は送氣口 f を少し吹けば以後サイフォン原理により b' を通じ Dewar 瓶内に流入する。且、b' の先端を丁度流入後の液面に觸れしめ、出来るだけ速かに一定量流入する様になつてゐる。勿論 最

D液の温度が恒温槽の温度と略同一になるまで加熱し、加熱終つたなら引上げてをく、その後二三時間放置した後fを吹き過酸化水素液を流入せしめると同時にストップウォッチを押し、ベックマン氏寒暖計の読みを時間的に測定する。

カロリメーターの水當量及び冷却速度の測定にはAに100cc.の蒸留水を入れ加熱器Eの白金線e'のみを丁度水面下に浸し、導線e'e''に容量大なる蓄電池、正確な電流計及び抵抗器を直列に連結し、0.8~1 amp.の電流を通じて時間的に温度の上昇を測定する。又電流を断ち加熱器Eを引上げた後自然に冷却せしめて温度の下降を観測する。

過酸化水素溶液流入後寒暖計の上昇し始める迄の時間は最初の發熱速度即ち分解初速度により異なり、その値は4~15sec. (第四表、第八列、 t_1 の値)であつた。又電流を以て加熱した場合にも電流の強さにより異つた。即ちベックマン氏寒暖計の遅れは發熱速度に關係するものであるが、全反應時間に對し無視し得るから補正は加へなかつた。流入に要する時間5sec.も無視してよく、又着色液をB内に入れ流入實驗を爲すに流入し終ると同時に混合せられるのを見た。

過酸化水素溶液の濃度決定は1/10規定過マンガン酸加里溶液を用ひて滴定した。最初B内に採つた時に定量し、更に裝置を恒温槽内に入れると同時に別に同一溶液を入れたフラスコを恒温槽に浸してをき、測定開始直前に再び定量したるに熱分解の爲0.5~1.5%減少するのを認めた。後者の價を以て過酸化水素の初濃度とした。

豫備實驗(コロイド貯藏液第一號使用)に依つて本實驗法に適應する(温度上昇の爲の反應速度の變化が無視し得る最高温度差0.5°及び反應終結時間100min.以内)過酸化水素量としては0.1gm. (0.003 gm. mol)前後、即ちB内には約0.2%濃度の溶液を採ればよい事が解つた。又白金ゾルの方はコロイド貯藏液の10~20cc.を取ればよい。かゝる時反應に與る白金量は0.1~0.3mg. ($5\sim15\times10^{-6}$ gm. atom)にて、從來の場合⁵⁾とその程度は一致した。尚、過酸化水素の稀釋熱による影響、器壁による分解及び熱分解は無視してよい事も檢してをいた。

[V] 冷却恒數(K)、水當量(W)並びに補正項(τ , θ)

熱解析基本式

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

を用ひるに當り、豫め冷却速度 $\left(-\frac{dT'}{dt}\right)$ 及び水當量(W)を求めてをくべき事は前にも述べた。尚、本實驗にては一二の補正項を必要とするのでそれに付き述べる。

冷却はNewtonの法則に従ふものとすれば

$$-\frac{dT'}{dt} = K \cdot \Delta T = K(T - T_0) \quad (2)$$

で表はされる。茲に、Tは反應系の温度、 T_0 は外界即ち恒温槽の温度にて、Kは冷却恒數なり。 $t=0$ の時の温度差を ΔT_1 とすれば

$$K = \frac{\log \Delta T_1 - \log \Delta T}{0.4343t} \quad (3)$$

となる。今、自然冷却を測定し從來の如く(3)式によりKを計算したるに(計算法)一例として第一表に示す如く温度差が小になるに従ひKの減少するのを見た。この傾向は從來の研究に於ても少しく認められるもので特に測定時間を長くして温度差が小になると顯著に現はれるものである。他方、冷却曲線を描き各所に切線を引き $\frac{dT'}{dt}$ を求め、 ΔT との關係を見たるに第二圖の如く正しく直線となる。

5) 中西；前出，102-103

6) G. Bredig u. R. Müller von Berneck；前出
H. V. Tartar & K. N. Schaffer；前出

Table I.

t (min.)	ΔT (°C)	$\left(\frac{dT'}{dt}\right) \times 10^4$	$\log \Delta T$	$\log \Delta T$ $-\log \Delta T$	K	t (min.)	ΔT (°C)	$\left(\frac{dT'}{dt}\right) \times 10^4$	$\log \Delta T$	$\log \Delta T$ $-\log \Delta T$	K
0	0.800	880	1.9031			120	0.158	165	1.1987	0.7044	0.0135
10	604	770	8414	0.0617	0.0142	140	122	115	0.804	8167	134
20	602	655	7796	1235	142	160	096	090	2.9823	9208	132
30	524	580	7193	1838	141	180	075	070	8751	1.0280	131
40	467	490	6693	2338	135	200	060	046	7782	1249	129
50	398	420	5999	3032	139	220	052	035	7160	1871	124
60	347	360	5403	3628	139	240	043	028	6335	2696	122
70	302	315	4800	4231	139	260	037	021	5740	3291	117
80	266	275	4249	4782	138	280	031	016	4914	4117	113
90	231	245	3636	5395	138	300	029	010	4624	4407	110
100	203	210	3075	5956	137						

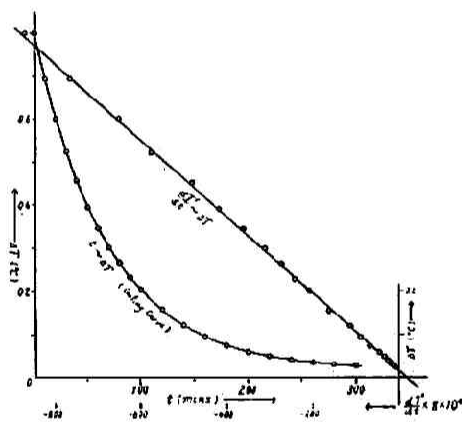
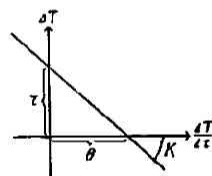


Fig. 2.



然しその直線は原点を通らず縦軸(ΔT 軸)を $+0.019^\circ\text{C}$ (τ), 横軸($\frac{dT'}{dt}$ 軸)を $+0.00024^\circ\text{C}/\text{min}$. (θ) で切つてゐる。従つて冷却は正しく Newton の法則に従ふものであるが、⁷⁾ その外界の温度が少しく高きを示してゐる。これは多分攪拌により常に一定量の發熱のある爲によると思はれる。この事は既にグリセリンの如き粘度高き液体を取扱ふ時考慮された處であるが、水の場合でも本實驗の如く攪拌器の廻轉速度大なる時は到底無視し得ない。尚、上記直線の傾斜を K (これは冷却恒数を表すは明らかである。圖解法⁸⁾) とすれば、

7) Dewar 瓶の眞空度を種々變化せしめて冷却速度を測定して見たるに右の如くであつた。これにより Dewar 瓶は 10^{-3}mmHg 以上の眞空度にせねば効果少き事、及び冷却は從來は器壁の傳導のみによるのが主とされたが器壁より側方への發散によるものも相當大である事が解る。尚、液の蒸發により失はれる熱も考へられるが、本裝置にては B の H_2O に過酸化水素の殘液、D の d' に少量の水が溜つて全く外界と遮斷されてゐる爲と考へてよい。然し何れにしても冷却は反應系の温度と外界即ち恒温槽の温度との差に比例する即ち Newton の法則に従ふ事は實驗的に確かである。

8) 堀場及佐藤; 前出, 25-29. これは切線法であるが面積法にても同様。

眞空度	冷却恒数 (K)
1 Atm.	0.0169
1/2 "	"
1/4 "	"
10mm.Hg	"
1~2 "	"
1×10^{-2} "	165
5×10^{-3} "	136
1×10^{-3} "	107

$$-\frac{dT'}{dt} = K (\Delta T - \tau) \dots\dots\dots (4)$$

$$= K \cdot \Delta T - \theta \dots\dots\dots (4')$$

$$K = \frac{\theta}{\tau} \dots\dots\dots (5)$$

なる関係式が得られる。依つて(2)式の代りに補正項 τ 又は θ の入つた(4)又は(4')式を用ふればよい。

水當量を求めるには、(1)式にて反應による發熱量 $(Q \frac{dx}{dt})$ の代りに單位時間(本論文を通じ min. である)の電氣的發熱量 (q') を置き、又(4)式を代入し

$$\frac{dT}{dt} + K (\Delta T - \tau) = \frac{q'}{W'} \dots\dots\dots (6)$$

となる。茲に q' はその際の電流の強さ (i) と白金線の抵抗 $(r=0.493 \text{ ohm})$ より

$$q' = \frac{i^2 \cdot r \cdot 60}{4.184} \quad (\text{cal.})$$

にて表はされる。故に

$$W' = \frac{\frac{i^2 \cdot r \cdot 60}{4.184}}{\frac{dT}{dt} + K (\Delta T - \tau)} \dots\dots\dots (7)$$

なり。然して反應測定の際には加熱器の白金線は引上げられてゐるから、それに対する補正が必要である。白金線の重量は前述の如く 0.46gm. その比熱は 0.0312 ¹⁰⁾ ならば

$$W = W' - 0.014$$

を反應時の水當量として用ふればよい。

電氣的加熱法による發熱速度及び冷却速度を測定し上述の方法により求めたる結果は次表の如くである。

Table II.

No.	τ (°C)	θ (°C/min.)	K		i (amp.)	W [mean]	N. B.
			from Graphical Method	from Calculation Method [mean]			
1	0.019	0.00024	0.01393		0.8	116.84	pure water
2	12	18	1390		1.0	116.95	
3	18	20	1395	0.01391	0.8	116.57	
4			1397	1400	1.0	116.38	solution after reaction
5			1403	1394	0.8	116.45	
6			1385	1391	0.9	115.70	
7	18	20	1392	1397			

平均値として

$$\tau = 0.018 \text{ (°C)}, \quad \theta = 0.0002 \text{ (°C/min.)}$$

$$K = 0.0139 \text{ (1/min.)}, \quad W = 116.6 \text{ (cals.)}$$

である。尙稀薄水溶液の反應に於ては純水に付ても反應液に付ても同値なる事は本實驗にても從來と同様である。

9) θ は攪拌により反應系が單位時間に上昇する温度にして、 τ は攪拌により生ずる熱量と外界より失はれる熱量が相殺する時の反應系と恒温槽との温度差である。

10) Landolt; Physik. Chem. Tab., (1931)

〔VI〕測定結果

前記實驗方法による観測値は第三表の如くである。(23個の實驗中, Exp. No. 3, 17のみ, 他は略す)。

Table III.

(a) Exp. No. 3 (Dec. 3, 1935)

A: Pt-sol. ■ 10cc.

B: H_2O_2 0.09841gm.

room temp. 18~22°C

(b) Exp. No. 17 (Feb. 5, 1936)

A: Pt-sol. ■ 20cc.

B: H_2O_2 0.0939gm.

room temp. 20°C

T (°C)	t (min)(sec)	T (degree)	t (min)(sec)	T (degree)	t (min)(sec)
2.499		2.810	14.45	2.868	46.30
↑	12	820	15.40	862	48.00
510	28	830	16.34	858	50.00
520	52	840	17.50	852	52.00
530	1.12	850	19.00	844	54.00
540	30	857	20.00	838	56.00
550	54	861	21.00	830	58.00
560	2.12	867	22.00	825	60.00
570	30	872	23.00	814	63.00
580	51	876	24.00	806	66.00
590	3.12	879	25.00	794	69.00
600	31	881	26.00	784	72.00
610	53	883	27.00	776	75.00
620	4.16	887	28.00	766	78.00
630	38	888	29.00	757	81.00
640	5.03	889	30.00	748	84.00
650	32	890	31.00	738	87.00
670	6.19	890	32.00	729	90.00
680	44	890	33.00	721	93.00
690	7.09	890	34.00	712	96.00
700	34	889	35.00	706	99.00
710	8.07	888	36.00	698	102.00
720	38	887	37.00	690	105.00
730	9.07	885	38.00	679	110.00
740	42	883	39.00	668	115.00
750	10.16	881	40.00	660	120.00
770	11.37	879	41.00	650	125.00
780	12.15	877	42.00	640	130.00
790	13.00	875	43.30	622	140.00
800	52	871	45.00	608	150.00

 $T_0 = 2.500$

T (°C)	t (min)(sec)	T (°C)	t (min)(sec)
2.500		2.840	3.56
↑	05	850	4.06
510	11	860	19
520	17	870	31
530	24	880	44
540	29	890	56
550	34	900	5.11
560	41	910	30
570	45	920	49
580	51	930	6.08
590	57	940	32
600	1.02	950	7.00
610	07	958	30
620	12	964	8.00
630	19	970	30
640	25	973	9.00
650	31	977	30
660	36	979	10.00
670	43	981	30
680	49	982	11.00
690	55	983	30
700	2.01	983	12.00
710	08	983	30
720	14	983	13.00
730	21	981	14.00
740	29	978	15.00
750	37	973	16.00
770	52	962	18.00
780	3.00	951	20.00
790	09	938	22.00
800	18	928	24.00
810	27	916	26.00
820	36	903	28.00
830	45	893	30.00

 $T_0 = 2.500$

之等の測定結果を圖示すれば第四, 五, 七, 八及び九圖の (a) の如くである。
尚, 本研究者は實驗を次の五群に分つて試みたのである。(第四表第七列まで参照)

Table IV.*

Group No.	Exp. No.	Date	Amount of H_2O_2		Amount of coll.-Pt		t_A sec.	t_b min.	t_c min.	Velocity Const. k_1
			(ratio)	gm. mol	cc.	gm. atom $\times 10^{-6}$				
I	①	5	1935 Dec. 5	3.7	0.00290	25 (approx.)	6	1	13	0.4077
	②	1	Nob. 30	"	289	20 10~15	6	1.2	22	2190
	③	2	Dec. 2	"	290	15 7~11	7	2	35	1532
	④	3	" 3	"	289	10 5~7	12	3	75	0592
	⑤	4	" 4	"	290	5 3~4	15	4	>160	0210
II	①	7	" 17	"	290	12.5 6~9	12	1	34	1753
	②	8	" 18	"	290	10 5~7	10	2	58	0986
	③	6	" 16	"	287	7.5 4~6	13	3	85	0507
	④	9	" 19	"	287	5 3~4	15		>130	0267
III	①	(3)	" 3	"	289	10 5~7	12	3	35	1532
	②	(8)	" 18	"	290	" "	10	2	58	0986
	③	10	" 20	"	283	" "	13	2	43	1163
	④	12	1936 Feb. 3	"	290	" "	18	2	55	0686
	⑤	(4)	1935 Dec. 4	"	290	5 3~4	12	4	>160	0210
	⑥	(9)	" 19	"	287	" "	15		>130	0267
	⑦	11	" 27	"	286	" "	14	3	>130	0269
	⑧									
IV	①	18	1936 Feb. 5	8	622	20 10~15	4	1	22	(2628)
	②	16	" 5	4	314	" "	5	"	16	3351
	③	17	" 5	3.5	276	" "	5	"	17	2925
	④	13	" 4	3	235	" "	6	"	16	3335
	⑤	19	" 6	2.5	199	" "	6	"	"	3346
	⑥	14	" 4	2	159	" "	7	"	"	3321
	⑦	15	" 4	1	086	" "	10	"	"	3353
V	①	22	" 20	8	631	10 5~7	5	2	60	(0753)
	②	21	" 20	5	384	" "	6	3	"	0675
	③	20	" 19	3	236	" "	15	2	"	0610
	④	23	" 21	2	162	" "	10	"	40	0914

第一群：過酸化水素量を一定に保ち(大體 0.1gm.)、白金コロイドの量を種々變化せしめた。即、コロイド貯藏液第二號(Nob. 12, 1935製作)の5, 10, 15, 20 及 25cc. を用ひた。

第二群：第一群と同様コロイド量の變化による様子を確かめたのである。次群にて實證された如く白金コロイドの活性度がゾルの貯藏時間と共に變化するため、第一群と同一の第二號貯藏液であるが約半ヶ月経過してその活性度の非常に増大した場合の 5, 7.5, 10 及 12.5cc. を用ひて同様な實驗を試みた。

* t_A は寒暖計の水銀が上昇始めるまでの時間。 t_b は $1 - \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ 曲線の山の現はれる時間。 t_c は反應終結時間にて E, e 及び e' ($\bar{3}$ との交點)の平均なり。

第三群：白金コロイドの経過時間による活性度の變化の様子を見んとした。過酸化水素量前同様約 0.1gm., コロイド貯蔵液第二號の 5 又は 10cc. を用ひた。

第四群：過酸化水素量變化による様子を検した。コロイド貯蔵液は常に第三號 (Feb. 3, 1936 製作) の 20cc. を採り、過酸化水素量 1:2:2.5:3:3.5:4:8 (0.03~0.21gm.) と變化して見た。尚、コロイドの活性度の變化を小にする爲反應時間を短縮し、それにより當實驗を短期間に行ひ得る様にした。

第五群：第四群の實驗結果を確める爲と並せて反應初期の考察の目的を以て實驗した。使用せしコロイド液は第二號を一度硝子濾過器にて濾過し屑綿様浮游物を去つたものである。

[VII] 熱解析計算法

以上の如き測定結果を如何に解析し反應速度曲線、反應速度恒數及び反應熱(分解熱)を得るかを述べる。

(1) 反應速度曲線 熱解析基本式(1)に(4)式を代入すると

$$\frac{dT}{dt} + K(\Delta T - \tau) = \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (8)$$

となる。従つて測定により得た反應曲線 ($t \sim \Delta T$ 曲線) 上のある一點 ($t, \Delta T$) に切線を引き、その傾斜度 ($\frac{dT}{dt}$) を求むれば上式より容易に $\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ を求め得る。茲に W は既知にて、 Q は次に示す如く別に得られるから、ある時間に於ける反應速度 $\frac{dx}{dt}$ の數値も解るのである。然し W 及び Q は恒數であるから各時間に対する $\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ の値を書けばそれが反應速度曲線である。

(2) 反應速度恒數 更に $\frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ の値の對数を求め $t \sim \log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ 曲線を畫き、若しそれが直線になればその反應は一次反應にして、その速度恒數を k_1 とすれば

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) = k_1 a \times 10^{-k_1 t / 2.303} \quad (9)$$

なり、茲に a は初濃度にして(8)式に代入すると

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

となり、この對數を取るに

$$\log \left\{ \frac{dT}{dt} + K(\Delta T - \tau) \right\} = \log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} = \log \frac{Q k_1 a}{W} - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (10)$$

なり、依つて $t \sim \log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ 直線の傾斜よりして一次反應速度恒數を求め得るのである。(第三圖(c)参照)

(3) 反應熱 第一法：反應曲線 ($t \sim \Delta T$ 曲線) の岡上積分法である。(1)式と(4)式より

$$\frac{dT}{dt} + K\Delta T - \theta = \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (8')$$

今 $t=0$ より $t=t$ まで積分すれば

$$\int dT + K \int \Delta T \cdot dt - \theta \int dt = \frac{Q}{W} \cdot \int dx$$

を得る。 t 後の溫度差を $(\Delta T)_t$ とし、既に全部分解してゐるとすれば

$$\int dT = (\Delta T)_t, \quad \int dx = a$$

にて、且つ

$$\int \Delta T \cdot dt = S$$

とすれば

$$Q = \frac{W}{a} \{ K \cdot S + (\Delta T)_t - \theta \cdot t \} \dots\dots\dots (11)$$

となる。依つて反應終結後のある時間(t)までの $t \sim \Delta T$ 曲線が切取る面積(S)を出せば反應熱(Q)は計算出来る。(第三圖(a)参照)

第二法：反應速度曲線の圖上積分法である。 $Q \cdot \frac{dx}{dt} = q$ は單位時間の發熱量を示す。従つて $t \sim \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ 曲線の從軸に $W (=116.6 \text{ cal.})$ を乗ずるならば曲線はそのまゝ發熱曲線($t \sim q$ 曲線)となる故、この曲線内の面積より直ちに反應熱が出る。(第三圖(b)参照)即ち、

$$Q = \frac{1}{a} \int q = \frac{1}{a} \cdot S \dots\dots\dots (12)$$

第三法：一次反應の場合には(10)式で解る如く $t \sim \log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ 直線と從軸の交點は $\log \frac{Q k_1 a}{W}$ を示す。依つて初濃度(a)、速度恒數(k_1)及び水當量(W)よりして反應熱(Q)が出せる。(第三圖(c)参照)

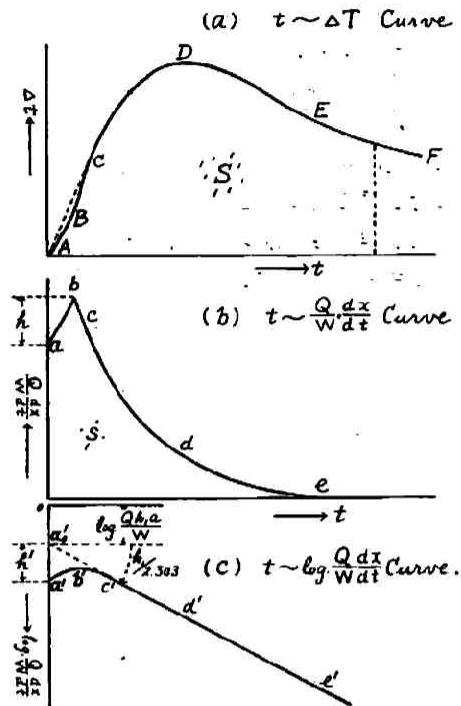


Fig. 3.

[VIII] 熱解析結果並びにそれに対する考察

(1) 反應型式

測定結果の反應曲線を個々に付いて見るに何れの場合にも、反應兩液混合と同時に反應が起り、従つて發熱の爲曲線は急激に上昇する。反應の進行と共に發熱は減少し、且つ外界との溫度差増加と共に冷却が増大するにより曲線は次第にその傾斜度を減じ、遂に丁度發熱速度と冷却速度が等しき點にて曲線は最高に達し、且つ水平となる。(第三圖、D點)以後發熱は益々減少し、冷却速度の方が大となる爲曲線は下降し初め、傾斜度は負の方向に増加する。然して反應終結し發熱がなくなると曲線は全く冷却曲線に從ひ、従つて傾斜は再び減少する。(第三圖、EF)

反應初期を見るに第三圖(a)に模型的に示した如くABCと曲線の内方へ彎曲するのを見たのである。この彎曲は僅かなるものにて時には直線となる場合もあるが、解析法により反應速度曲線を求めるに第三圖(b)の如く山(b)が明瞭に現はれた。

更に $t \sim \log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ 曲線は第三圖(c)の如く總ての實驗に於て曲線の初めの部分を除き正しく直線になつたのである。之れ反應初期を除き過酸化水素の分解は一次反應である事を示す。

要するに本實驗に於ては反應は一段的なものでなく、普通の一次反應に達するまでに特別な段階が現はれた。それに付いては後に詳しく述べるとして、それを初期段階と名付け後続の一次反應に從ふ部分を主反應と呼ぶ事にする。

從來の多くの研究にて過酸化水素の金屬コロイドによる接觸分解は一次反應に從ふか、又は一次反應に近いが多少の偏倚があるとされたのである。然るに本實驗の連續的測定により從來の方法によりては到底觀測し得ざりし反應初期の現象を發見し得たのである。

(2) コロイド量と反応

第一群實驗の解析結果は第五表 (①③⑤は省略) 及び第四圖に示す. 又, 第二群實驗の解析結果は第六表 (①③④は省略) 及び第五圖に示し, それら各曲線の重要數値及び反應速度恒數の値は第四表第八列以下に掲げてある.

Table V.* (a) Group I ②

t	ΔT	$K(\Delta T - \tau)$	$\frac{dT}{dt}$	$\frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	t	ΔT	$K(\Delta T - \tau)$	$\frac{dT}{dt}$	$\frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$
0	-0.006	-0.0004	+0.0890	+0.0886	2.947	8.0	+0.439	+0.0058	+0.0210	0.0208	2.428
0.5	+0.030	+0.0001	920	921	964	9.0	468	62	180	242	384
1.0	076	08	920	928	968	10.0	480	64	140	204	310
1.5	122	14	900	914	961	11.0	490	66	080	146	164
2.0	164	20	830	850	929	12.0	499	67	60	127	104
2.5	204	25	760	775	889	13.0	500	67	20	087	3.939
3.0	240	31	680	711	852	14.0	501	67	0	67	826
3.5	273	35	630	665	823	15.0	500	76	-0.0016	51	708
4.0	303	39	570	609	785	16.0	498	66	28	38	580
4.5	328	43	490	533	727	17.0	495	66	40	26	
5.0	352	46	430	476	678	18.0	490	65	50	15	
6.0	390	52	330	382	582	20.0	480	64	60	4	
7.0	416	55	250	305	484						$k_1 = 0.2190$

Table V. (b) Group I ④

t	ΔT	$K(\Delta T - \tau)$	$\frac{dT}{dt}$	$\frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	t	ΔT	$K(\Delta T - \tau)$	$\frac{dT}{dt}$	$\frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$
0	-0.001	-0.0003	+0.0269	+0.0265	2.425	26.0	+0.382	+0.0050	+0.0026	+0.0076	3.883
1.0	+0.024	+0.0001	271	272	434	27.0	384	51	22	73	861
2.0	052	04	271	275	435	28.0	386	51	18	69	838
3.0	083	08	293	301	479	29.0	388	51	18	64	807
4.0	112	12	267	279	446	30.0	389	51	09	60	780
5.0	137	16	250	266	425	32.0	390	51	04	55	744
6.0	161	19	240	259	414	34.0	390	51	-0.0001	50	703
7.0	185	23	227	249	398	36.0	389	51	09	42	626
8.0	207	26	210	235	373	38.0	387	51	18	33	519
9.0	227	29	188	216	336	40.0	383	50	21	29	462
10.0	245	31	170	201	301	42.0	379	50	25	25	398
11.0	261	33	153	186	270	44.0	374	49	27	22	342
12.0	276	35	142	177	249	46.0	368	48	28	20	301
13.0	290	37	128	165	219	48.0	363	48	28	18	255
14.0	301	39	117	156	193	50.0	358	47	32	16	204
15.0	313	41	106	146	166	55.0	341	45	33	12	079

* t は min., $\Delta T (=T-T_0)$ は $^{\circ}\text{C}$ を單位とする. 第三表の如く觀測値 (T, t) は多く取つてあるが, 反應曲線は非常に滑かに彎曲してゐるので新しく適當な諸點 ($t, \Delta T$) を選んだ. $\frac{dT}{dt}$ はそこに於ける曲線の切線の傾斜度より求めた. k_1 は $t \sim \log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ 曲線の直線部の傾斜度より求めたものである.

16.0	323	42	096	138	140	60.0	325	42	34	09
17.0	333	43	88	131	119	65.0	308	40	35	6
18.0	342	44	79	123	090	70.0	292	38	33	3
19.0	349	45	71	116	066	75.0	276	36	31	2
20.0	356	47	64	110	043	80.0	260	33	30	2
21.0	362	48	56	103	016	85.0	238	30	29	2
22.0	367	48	50	098	3.992	90.0	229	29	27	1
23.0	372	49	44	92	968	100.0	203	25	25	4
24.0	376	49	38	87	942	110.0	179	22	22	1
25.0	379	50	30	80	902	120.0	160	19	20	$k_1=0.0592$

Table VI. Group I ②

t	ΔT	$K(\Delta T-t)$	$\frac{dT}{dt}$	$\frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	t	ΔT	$K(\Delta T-t)$	$\frac{dT}{dt}$	$\frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$
0	-0.004	-0.0004	+0.0410	+0.0406	2.609	22.0	+0.427	+0.0057	+0.0015	+0.0072	3.855
1.0	+0.037	+0.0002	465	467	670	24.0	428	57	65	62	790
2.0	083	09	470	479	680	26.0	428	57	-0.0002	55	740
3.0	128	15	426	441	644	28.0	427	56	15	41	910
4.0	168	21	390	411	613	30.0	422	56	20	36	556
5.0	205	26	340	366	563	32.0	415	55	30	25	398
6.0	237	30	300	330	519	34.0	408	54	33	19	279
7.0	266	34	275	309	490	35.0	404	53	46	13	111
8.0	293	38	250	288	459	40.0	383	50	41	09	
9.0	315	41	210	256	408	45.0	363	48	42	6	
10.0	336	44	185	229	360	50.0	341	45	41	4	
11.0	352	46	160	206	314	55.0	320	42	39	3	
12.0	367	48	140	188	274	60.0	300	39	36	3	
13.0	379	50	120	170	230	65.0	283	36	34	2	
14.0	390	51	103	154	188	70.0	265	34	33	1	
15.0	400	53	083	136	133	75.0	248	32	33		
16.0	407	54	63	117	067	80.0	232	29	31		
17.0	412	54	50	105	019	85.0	217	27	28		
18.0	417	55	40	095	3.979	90.0	204	26	25		
19.0	421	56	33	89	948	100.0	181	22	21		
20.0	423	56	25	81	903						$k_1=0.0986$

$t \sim \Delta T$ 曲線にて一番明瞭なる最高點 D はコロイド量増加するにつれ高くなり、且つ左に移動する。即、最大温度差が増加し、それに達する時間が減少する。解析結果 $t \sim \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ 曲線を見るにコロイド量増加により初反應速度が増加し、反應終結時間の短縮する事が解る。

初期段階の繼續時間 (t_b)¹¹⁾ はコロイド量増加と共に減少してをり、又その高さ¹²⁾ はコロイ

11) 第三圖より解る如く主反應に入る點は $d(c)$ であるが、反應速度曲線の山 (d) の方が見易い。

12) 第三圖(b)にて a と b との高さの差 h なり。尚 Group I ①は例外にて山はないが、第五圖(c)を見るに明らかに主反應より偏異してゐる。Group I ④にては全體を通じ一次反應となつたが、これは本當に初期現象が起らなかつた爲か、又反應が遅い爲曲線に現はれなかつた爲か何れとも斷定出来ぬ。

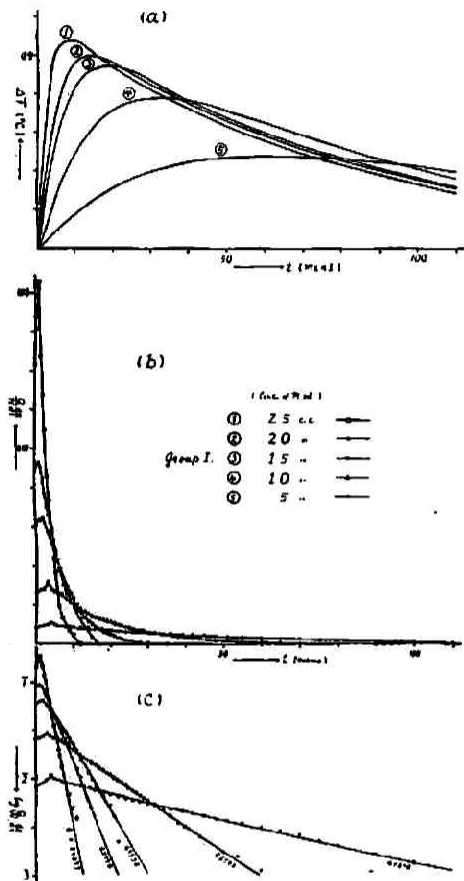


Fig. 4.

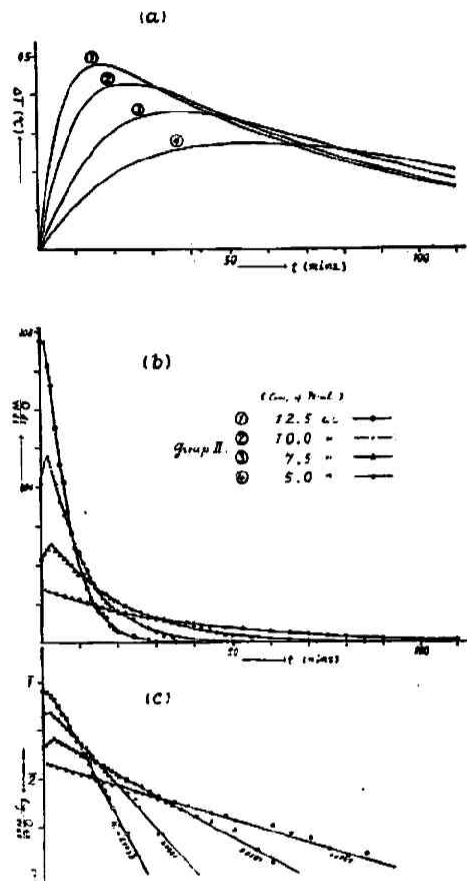


Fig. 5.

ド量増加と共に増加する傾向がある。

次に反応速度恒数とコロイド量との関係を見るに第六圖の如く k_1 はコロイド量の二乗に比例してゐる。(茲に第一群②は同群中最初の實驗①は最後の實驗にて、次項に述べる如くコロイドの活性度が増加する事を考慮するなら更によく一致すると思はれる)。尚反應終結時間の逆數 ($\frac{1}{t_c}$) 及び初反應速度即ち初期段階の反應速度 ($a-b$ の價) もやはりコロイド量の二乗と大體直線關係にある。

以上要するに反應速度は大體コロイド量に關し二乗的關係にあると云ふ面白き結果を確め得た。又初期段階の繼續時間もコロイド量に關係するものと思はれる。

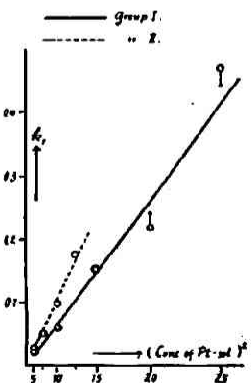


Fig. 6.

(3) コロイドの活性度の変化

前項の第一群、第二群實驗に於けるコロイド量 5cc. 及び 10cc. の結果を比較するに、兩者共第一群より第二群に於て反應速度の増加せるを認む。かゝる活性度の変化を明らかにせん爲更に二三の實驗(第七表、④ ③' は省略)を加へ第三群として第七圖((b)は省略)に集めた。

Table VII. Group III ③

t	ΔT	$K(\Delta T - \tau)$	$\frac{dT}{dt}$	$\frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	t	ΔT	$K(\Delta T - \tau)$	$\frac{dT}{dt}$	$\frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$
0	0.000	-0.0003	+0.0500	+0.0567	$\bar{2} \cdot 754$	13.0	+0.408	+0.0054	+0.0100	+0.0154	$\bar{2} \cdot 188$
1.0	+0.040	+0.0003	570	573	758	14.0	417	55	085	140	146
2.0	100	11	570	681	764	15.0	425	50	75	131	117
3.0	152	18	400	508	706	16.0	431	57	55	112	049
4.0	198	24	440	464	666	17.0	435	57	39	096	$\bar{1} \cdot 982$
5.0	240	31	380	411	614	19.0	438	58	20	78	892
6.0	275	35	320	355	550	22.0	440	58	0	58	763
7.0	303	39	270	309	490	25.0	438	58	-0.0020	38	580
8.0	328	43	230	273	436	30.0	419	56	40	16	204
9.0	350	46	205	251	400	35.0	398	53	46	07	
10.0	370	49	175	224	350	40.0	374	49	50	9	
11.0	385	51	140	191	281	45.0	352	46	46	0	
12.0	392	52	115	167	223	50.0	328	44			$k_1 = 0.1163$

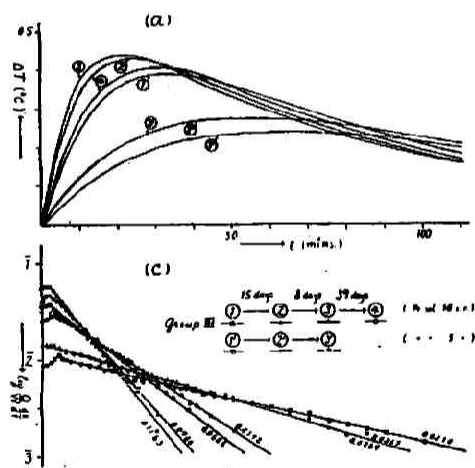


Fig. 7.

既に ΔT 曲線により明らかなる如く、コロイド量 5cc., 10cc. 兩者共15日目ものは反應速度が著しく増加してゐる。それより8日目ものにては 5cc. では變化せず 10cc. の場合に多少の増加があつた。更に40日後測定せしに再び速度の減少を見たのである。¹³⁾ 要するに、コロイド活性度は時間の経過と共に最初増大し、ある極大値に達し再び減少するものである事が解つた。尚、第六圖より解る如く活性度の變化はコロイド量大なる程大である。又、初期段階の継続時間が貯藏時間と共に減少する傾向にあるは注目すべきである。

上述の如く白金コロイドの過酸化水素接觸分解の活性度は、普通固體觸媒に見られる如く逐次減少するものでなく、一度極大迄増加する事は前に G. Rocasolano¹⁴⁾ も見出してをり、彼はそれをゾル中に溶解せる酸素の影響に原因すると説明してゐる。一方、S. Rusznyak¹⁵⁾ は銀ゾルを用ひてその分散度と觸媒作用との關係を直接に實驗研究し、分散度大なる時即ちコロイド粒子の大きさの小なる時の方が過酸化水素の分解力の小なる結果を得てゐる。之により本結果を考察するにコロイド粒子は時間と共に成長増大し活性度を増すものとも思はれる。尚、非常に長く放置して活性度の減少するのは沈澱によるコロイド濃度の減少する爲であらう。然し確定的な事は更に詳細なる實驗を要する。

13) この最後の測定はコロイド貯藏液に浮遊物が多くなつてゐた爲多少の誤差は免がれぬ。

14) G. Rocasolano, Compt. rend., 170, 1502-1504, 171, 301-303 (1920)

15) S. Rusznyak; Z. phys. Chem., 85, 681-690 (1913)

第四群の實驗を解析するに第八表(①②④⑤⑦)は省略の如くにて、第八圖に示した。又重要數値は第四表に綜合してある。

t	ΔT	$K(\Delta T - \tau)$	$\frac{dT}{dt}$	$\frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	t	ΔT	$K(\Delta T - \tau)$	$\frac{dT}{dt}$	$\frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$
0	0.000	-0.0003	+0.0920	+0.0917	$\bar{2} \cdot 962$	7.0	+0.450	+0.0000	+0.0185	+0.0245	$\bar{2} \cdot 389$
0.5	+0.040	+0.0003	1040	1043	$\bar{1} \cdot 018$	7.5	458	61	150	211	324
1.0	098	11	1200	1211	083	8.0	464	62	130	192	283
1.5	150	18	1000	1018	008	8.5	470	63	105	168	225
2.0	196	24	0920	0944	$\bar{2} \cdot 975$	9.0	474	63	080	143	155
2.5	241	28	808	836	922	9.5	477	64	50	114	057
3.0	280	36	720	756	879	10.0	479	64	40	104	017
3.5	315	41	640	681	833	11.0	481	64	20	084	$\bar{3} \cdot 924$
4.0	344	45	540	585	767	12.0	483	64	0	64	806
4.5	370	49	460	509	707	13.0	482	64	-0.0015	49	690
5.0	391	52	400	452	655	14.0	481	64	30	34	531
5.5	410	54	360	414	617	15.0	478	64	60	04	
6.0	427	56	280	336	526	16.0	473				
6.5	439	58	220	288	459						$k_1 = 0.2925$

t	ΔT	$K(\Delta T - \tau)$	$\frac{dT}{dt}$	$\frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	t	ΔT	$K(\Delta T - \tau)$	$\frac{dT}{dt}$	$\frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$
0	+0.002	-0.0003	+0.0630	+0.0327	2.797	7.0	+0.266	+0.0034	+0.0090	+0.0124	2.033
0.5	+0.020	0.0000	670	670	826	7.5	270	34	70	104	017
1.0	051	+0.0004	740	744	870	8.0	274	35	50	085	3.929
1.5	082	09	620	629	799	8.5	276	35	45	80	903
2.0	113	13	600	613	788	9.0	278	36	35	71	851
2.5	142	17	530	547	738	9.5	279	36	25	61	785
3.0	166	20	460	480	681	10.0	280	36	10	46	663
3.5	190	24	410	434	638	11.0	281	36	0	36	556
4.0	208	26	340	366	564	12.0	280	36	-0.0005	31	491
4.5	223	28	300	328	516	13.0	278	36	20	16	204
5.0	236	30	220	250	398	14.0	274	35	32	03	
5.5	246	32	190	222	346	15.0	270	35	37		
6.0	255	33	150	183	263	16.0	268	34	40		
6.5	261	33	120	153	185						$k_1 = 0.3321$

Table IX. Group V ②

t	ΔT	$K(\Delta T - \tau)$	$\frac{dT}{dt}$	$\frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	t	ΔT	$K(\Delta T - \tau)$	$\frac{dT}{dt}$	$\frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$	$\log \frac{Q}{W} \frac{dx}{dt}$
0	+0.002	-0.0003	+0.0395	+0.0392	$\bar{2} \cdot 593$	20.0	+0.482	+0.0064	+0.0092	+0.0153	$\bar{2} \cdot 193$
0.5	+0.010	01	395	394	596	22.0	498	66	60	126	100
1.0	030	+0.0001	395	396	598	24.0	508	68	50	118	072
2.0	070	07	410	417	620	26.0	514	69	25	004	$\bar{3} \cdot 973$
3.0	110	13	410	423	626	28.0	519	69	10	79	898
4.0	130	15	377	392	593	31.0	521	70	0	70	845
5.0	184	23	364	387	588	34.0	520	70	-0.0008	62	785
6.0	220	28	342	370	608	36.0	518	70	17	52	716
7.0	253	32	315	347	540	38.0	515	69	26	43	634
8.0	280	36	295	331	520	40.0	509	68	32	36	556
10.0	332	43	237	280	447	45.0	490	65	40	25	398
12.0	375	49	197	246	390	50.0	470	63	42	21	
14.0	412	54	165	219	338	55.0	447	59	44	15	
16.0	440	58	131	189	276	60.0	426	56	50	0	
18.0	463	62	105	167	223						$k_1=0.0675$

$t \sim \Delta T$ 曲線の最高點 D は略同一時間に現はれ、その高さが大體過酸化水素量に比例してゐる。その解析結果の第一 $t \sim \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ 曲線を見るに初速度は大體過酸化水素量（初度濃）に比例し、その末端は同一點に集中し反應終結時間が略同一である事を示す。次に $t \sim \log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ 曲線を見るに各直線部は平行にて、反應速度恒數 ($k_1=0.334$) の一致するを見た。¹⁶⁾

反應初期を検するに、初期段階の繼續時間 (t_b) は同一にて約 1min. であり、その高さ (h) は④の例外を除き過酸化水素量大なる程大である。

更に、この事實を確める爲、コロイド濃度小なる場合の實驗である第五群を見るに第九表(①③④は省略)、第九圖の如く略同一の結果を得た。¹⁵⁾ 唯、初期段階の繼續時間が遅れ 2~3 min. に現はれるのみである。

之を要するに、コロイド量一定なれば過酸化水素量が異つても反應速度恒數は一定にして、反應終結時間も略同一である。又、初期段階の繼續時間も略一定である。

(5) 反 應 熱

以上反應速度の解析結果を述べたが、次に反應熱を計算せん。前述の第一法に従ひ計算した結果は第十表(a)に示す如く各實驗大體よく一致した値を與へ、平均 $23.9 \pm 0.5 \text{ Kcal./gm.mol}$ である。¹⁶⁾

16) ③の如き例外あるもこれはゾルの濃度が少し異つてゐた爲とする方が至當であらう。又④は主に反應初期の比較の爲行つたもので、溫度差が 1°C 以上になるもので例外である。

17) 當群實驗ではコロイドも長く放置されてあつた爲か、第四群の如きよい結果は出なかつたが、初期現象の追究には有意義な結果である。

18) 發生する酸素瓦斯が持去る熱量に對する補正は加へてない。0.1gm. の H_2O_2 より約 30ml. の O_2 を生ずるが略し有るものと思ふ。又、過酸化水素のコロイド粒子への吸着熱は考慮してない。

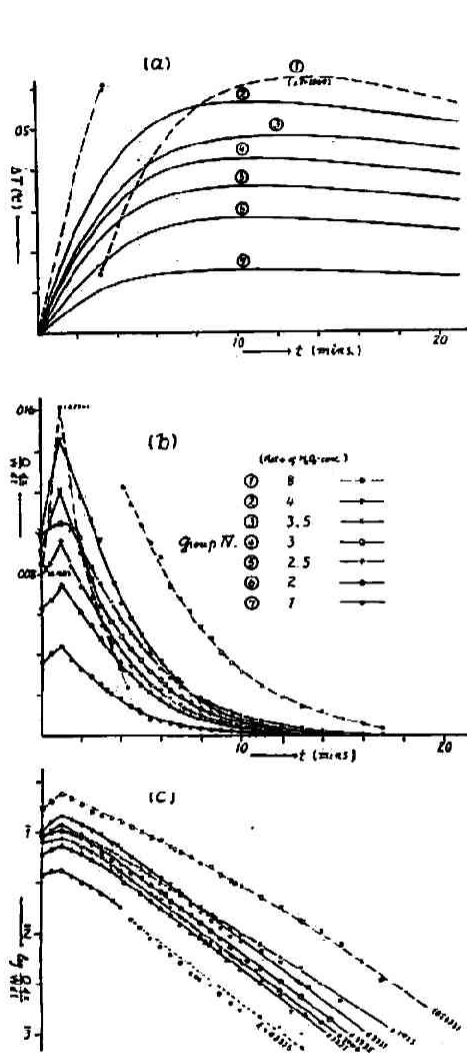


Fig. 8.

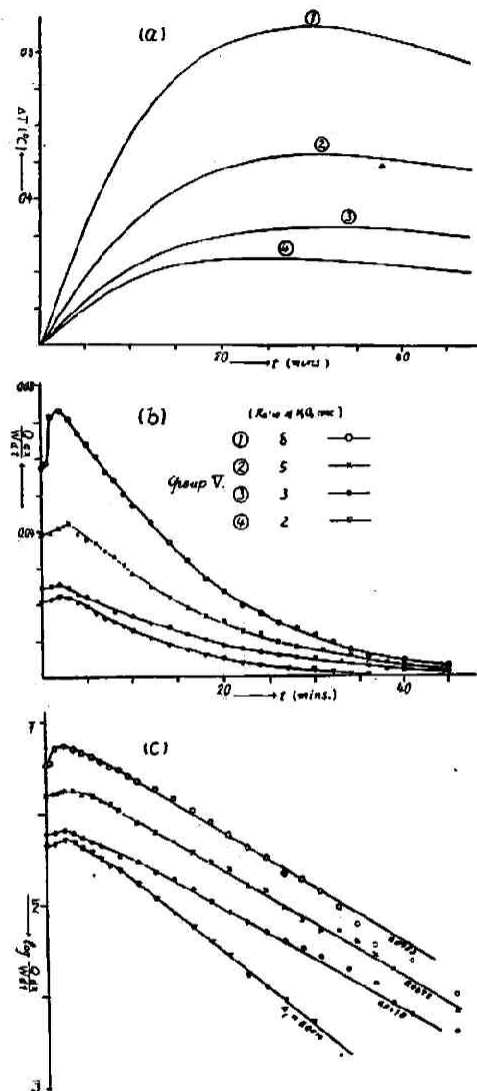


Fig. 9.

これを従来の測定結果に比べて見る。Matheson & Mass¹⁹⁾ は正確なる断熱カロリメーターを使用して MnO_2 の小粒子により過酸化水素溶液を分解し、その分解熱として 23.45 Kcal. を得てゐる。又 Roth, Grau & Meichsner²⁰⁾ に依れば 97.2% 溶液にて 23.42 Kcal. (20°C にて)、濃度減少と共に減少し 0.33% には 22.64 Kcal. なる値を出してゐる。他方 Berthelot,²¹⁾ Thomson²²⁾ 及び Forcrand²³⁾ 等は種々の方面より熱化学的に計算し、水と酸素瓦斯よりの生成熱として -22~-25 Kcal. の値を出してゐる。依つて本實驗値の正確なる事が解ると思ふ。

19) G. L. Matheson & O. Mass; J. Am. Chem. Soc., 51, 674-687 (1929)

20) W. A. Roth, R. Grau u. A. Meichsner; Z. anorg. Chem., 193, 165-168 (1930)

21) M. Berthelot; Compt. rend., 90, 331, 397 (1880)

22) J. Thomson; Thermochemische Untersuchungen.

23) R. de Forcrand; Compt. rend., 130, 1250, 1120 (1900)

Table X.

(a)*						(b)		(c)	
Group No.	t (min)	S	(ΔT) _i (°C)	H (cal)	Q (Kcal/gm.mol)	$\log \frac{Qk_1a}{W}$ (a_0')	Q' (Kcal/gm.mol)	$\log \frac{Qk_1a}{W}$ (b')	Q'' (Kcal/gm.mol)
I	① 100	32.550	0.165	69.493	23.946	$\bar{1} \cdot 60$	34.199	$\bar{1} \cdot 271$	16.029
	② 100	32.482	0.176	70.835	24.474	$\bar{1} \cdot 17$	27.209	$\bar{2} \cdot 908$	17.071
	③ 100	32.210	0.180	78.855	24.467	$\bar{1} \cdot 03$	28.171	$\bar{2} \cdot 817$	17.188
	④ 100	29.532	0.202	69.086	23.880	$\bar{2} \cdot 56$	24.721	$\bar{2} \cdot 479$	20.494
	⑤ 160	30.344	0.133	60.959	(21.041)	$\bar{2} \cdot 05$	21.499	$\bar{2} \cdot 020$	20.119
II	① 100	31.994	0.176	70.042	24.193	$\bar{1} \cdot 07$	26.997		
	② 100	30.658	0.180	68.409	23.193	$\bar{2} \cdot 80$	25.755		
	③ 130	34.655	0.140	69.447	24.163	$\bar{2} \cdot 48$	24.164		
	④ 160	33.251	0.133	65.669	(22.873)	$\bar{2} \cdot 16$	21.981		
III	③ 100	29.960	0.175	66.159	23.344	$\bar{2} \cdot 87$	26.226		
	④ 130	34.848	0.130	96.200	23.780	$\bar{2} \cdot 61$	24.796		
IV	① 25	22.740	0.950	147.044	23.632	($\bar{1} \cdot 60$)	28.391		
	② 25	12.208	0.481	75.288	23.984	$\bar{1} \cdot 43$	23.813		
	③ 25	10.463	0.420	65.354	23.653	$\bar{1} \cdot 30$	28.783		
	④ 25	9.123	0.362	56.411	24.045	$\bar{1} \cdot 20$	29.060		
	⑤ 25	7.718	0.307	47.724	24.042	$\bar{1} \cdot 21$	28.475		
	⑥ 25	5.906	0.253	37.323	23.503	$\bar{1} \cdot 12$	29.140		
	⑦ 25	3.633	0.128	20.238	23.615	$\bar{2} \cdot 80$	25.578		
V	① 80	55.530	0.502	148.350	23.525	($\bar{2} \cdot 95$)	21.646		
	② 80	33.290	0.333	90.925	23.683	$\bar{2} \cdot 75$	24.415		
	③ 70	18.633	0.237	55.548	23.568	$\bar{2} \cdot 49$	24.528		
	④ 70	13.575	0.158	38.792	23.990	$\bar{2} \cdot 51$	25.528		
mean.....23.886									

次に、反応が最初より一次的に進行するものと假定して、 $t \sim \log \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ 曲線の直線部の延長と縦軸との交点 a_0' よりして第三法により反応熱 Q' を求めて見たるに第十表 (b) の如く一般に Q より大となり、又主反応の起る点 b' の高さより反応熱 Q'' を求めたるに第十表 (c) の如く小となつた。然して兩者何れの場合も各實驗一致した價は得られなかつた。此れよりして逆に、反応は單に全反應を通じて一次的に進行するのであるが、反應初期に發熱量の少く現はれるは實驗裝置又は方法に原因してゐるのではなからうかと言ふ疑問はなくなる。

(6) 反應初期に付て

$t \sim \frac{Q}{W} \cdot \frac{dx}{dt}$ 曲線に明瞭に現はれる山の原因を解析的に檢するに(第三圖参照)、最初の $t \sim \Delta T$ 曲線が ABC と内方に彎曲してゐる爲にて、その彎曲度は僅少にて場合によつては直線となる事は既に述べた。この階段性的原因として反應に依るものでなければ、裝置による誤差例

*S は方眼紙の秤量により求めた。H は全發熱量にて、Q の内括弧を附したるは反應未終結のものなり。

へばベツクマン氏寒暖計の遅れとか、カロリメーターの熱吸収によるとも考へられる。若しそうとすれば電氣的加熱法による加熱曲線に於ても現はれるべきであるに、種々電流の強さを變じて檢しても決して現はれなかつた。

次に $\sim \frac{Q}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$ 曲線の山の現はれる時間 (t_0) を詳しく檢せん。第一群及び第二群の結果よりしては反應初速度が減少すると t_0 は増加するが、これは單に發熱速度によるものであるか、又はコロイド量に關係するものであるか二通り考へられる。若し發熱速度のみによるものとするれば反應以外の原因が考慮に入るべきである。そこで第四群及び第五群の結果を見るに初速度が異つてゐるに拘らずコロイド量一定なれば t_0 は略一定であり、更に兩群の結果を比較するに同一初速度にてもコロイド量異なれば t_0 は異つてゐる。従つて明らかに單に發熱速度に原因するものでなく反應自身によるもので、恐らくコロイド量に關係するものであらう。

又、前項の如く反應熱より論じても反應初期の現象は反應自身に依るものである。以上三つの事實よりして反應の二段性を斷定し併せて本カロリメーターの反應初期研究に適せる事を信する。

曩に述べた如く初期段階の繼續時間は過酸化水素量には關係なくコロイド量に關係あるものである。更に、コロイド量一定にてもその活性度により異なるもので、恐らくコロイド粒子の總表面積とか總數に關係するものと思はれる。扱、曲線 abc を通覽するにその高さ (h) は大體初速度に比例する如く見えるも必ずしも然らず、又その形も一定してゐない。²⁴⁾ 従つて初期反應の性質を曲線より決定する事は出来ないが、反應がその初期にて何かの爲抑制され、それを脱して次第に主反應に入るのではないかと思はれる。

(7) 總 括

以上數項に分つて記載した結果を綜合するに次の如くなる。

白金コロイドによる過酸化水素の分解は二つの段階から成り、その第一の段階に關しては反應型式を決定し得なかつたが、平均反應速度は大體コロイド量の二乗に、過酸化水素量 (即ち初濃度) の一乗に比例する。その繼續時間は過酸化水素量に關係なくコロイド量大なる程短いものである。第二の段階即ち主反應は過酸化水素に關し正しく一次反應にて、その反應速度恒数はコロイド量の二乗に比例する。即ち、

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (H_2O_2), \quad k_1 \propto [\text{coll-Pt}]^2 \dots\dots\dots (13)$$

である。

〔IX〕 結 語

過酸化水素は光分解は勿論接觸分解に際しても連鎖機構に従ふものである事は多くの研究が示す處にて、最近では所謂 Haber-Willstätter の連鎖式²⁵⁾ が多く採用されてゐる。然し、白金コロ

24) (a) 一般に直線でない。(b) 時には直線となる。(これは ABC が直線の場合なり。Exp. No. 6, 10, 12, 16, 23). (c) 又、山がなくなる。(このときにも $a'd'e'$ を見れば明に主反應と異つてゐる。Exp. No. 7).

25) $OH + H_2O_2 = HO_2 + H_2O$
 $HO_2 + H_2O_2 = OH + H_2O + O_2$
 $(O_2^- + H_2O_2 = OH + OH^- + O_2)$

詳細は 水波：物理化学の進歩(紹介), 10, 415-465 (1936)

イドが如何に作用するかは触媒作用の根本に觸れる問題にて未だ明らかでない。白金が一度酸化化物となる説²⁶⁾又は單に過酸化水素分子とコロイド粒子との衝突活性化説²⁷⁾等あるが舊論に屬し、現今はコロイド粒子表面に吸着された過酸化水素分子の活性化による分解が一般に考へられる處であらう。最近、Weiss²⁸⁾は触媒作用を金屬コロイド中の自由電子に基くとする興味深き理論を發表した。又本研究により見出した反應速度恒数がコロイド量の二乗に比例する事より反應過程中にコロイド相互の衝突が重要な意味を有するとすれば觸媒理論に何か暗示するものはなからうか。然し之等を確定するには尙詳細な研究を要するものである。又、コロイド粒子の大きさと反應速度の關係を検する事も必要と思はれる。

次に、初期段階の現はれる原因として、分解がコロイド粒子表面の吸着相のみに行はれるとして、過酸化水素のコロイド粒子表面への吸着速度に原因するとすればよく説明出来ると思はれるがこれも尙確定的でなく更に研究を要する。

詳細な理論的考察は差控へ、今回は實驗結果の記載に止めてをく。

〔X〕 摘 要

- (1) 白金ゾルによる過酸化水素溶液の分解を熱解析法により研究した。
- (2) 熱解析式の補正項に付き述べた。
- (3) 白金コロイド量及び過酸化水素量と反應との關係を検索した。
- (4) 熱解析の結果より反應は初期段階と主反應の二段階に進行するのを見た。
- (5) 初期段階の繼續時間は過酸化水素量に無關係にして、コロイド量に略逆比例する。
- (6) 主反應は過酸化水素に關し一次反應にして、その反應速度恒数はコロイド量の二乗に比例する。
- (7) コロイド触媒の活性度は時間經過と共に最初増加するを見た。
- (8) 過酸化水素の分解熱として 23.9Kcal. per gm. mol なる値を得た。

終に臨み、終始御懇篤なる御指導を賜つた堀場先生に厚き感謝の意を表します。

尙、本研究は日本學術振興會觸媒委員會(第十三小委員會)に提出したものである。

昭和十一年九月

京都帝國大學物理化學研究室に於て

26) G. Bredig u. R. M. v. Berneck; 前出。

A. Rius; Z. Electrochem., **36**, 149-156 (1930)

27) E. A. Moelwyn-Hughes; Kinetics of Reaction in Solution, 290 (1933)

28) J. Weiss; Trans. Farad. Soc., **31**, 1547-1557 (1935)