

# 二酸化マンガンの酸化反応の速度論的研究 III

水-エチルアルコール混合溶媒中に於ける二酸化マンガンの沃素の酸化速度に就て (第一報)\*

平木 洋三郎

Chemical kinetics of the oxydation reactions by manganese dioxide III

The oxydation velocity of iodine by manganese dioxide in water-ethyl alcohol mixed solvents (I)

YOZABURO HIRAKI

## I 緒 言

沃素が水-エチルアルコール混合溶媒中に於て、二酸化マンガンの酸化を受けるとき、 $\text{IO}_3^-$  イオンになる。本研究は種々の割合に於ける水-エチルアルコール混合溶媒中に於ける二酸化マンガンの酸化速度を測定し、この反応に於て、溶媒の組成変化が反応速度に及ぼす影響、並に弱塩酸性及び弱硫酸性溶液に於て、反応速度に与えられる影響等について行ったものである。

## II 実験方法

最初エチルアルコールの少量 (約 20c.c.) に沃素の一定量を溶解し、完全に溶解させた後所定の容積比になる様に水及びエチルアルコールを加えて作った溶液 (全容積 200c.c.) を、反応フラスコに入れ、それを恒温槽の中で一定温度に保ち、一定の速さで攪拌しつつ、粉末二酸化マンガンの一定量を投入する。投入の時間を 0-時間として、数分内至十数分毎に反応溶液を採取し、沃素の濃度を測定する。

採取した試料は、硝子フィルターを用い吸引濾過法によって迅速に粉末二酸化マンガんと分離して、得られた透明溶液を光電池比色計を用いて光の透過率を測定し、予め作成した透過率と濃度との曲線より、濃度を決定した。

沃素は市販の分析用のものに、少量の沃化カリウムを添加して、二回昇華法によって精製して使用した。二酸化マンガンは、硫酸マンガ水溶液に過マンガン酸加里水溶液を加えて生成する沈澱二酸化マンガンを、完全に

過マンガン酸加里を除去する為、充分水にて洗滌し、洗滌水に過マンガン酸加里の色が完全に認められなくなる迄、之を行って後、 $100^\circ\text{C}$  以下で乾燥したものである。沈澱法によって人工的に造られた二酸化マンガンは、何れも  $\text{MnO}_2$  で示される無水のものではなく、水化物の形でしか得られぬ。本法によって造った試料中、 $\text{MnO}_2$  の純度は分析の結果 75.3%である。

## III 実験結果並にその考察

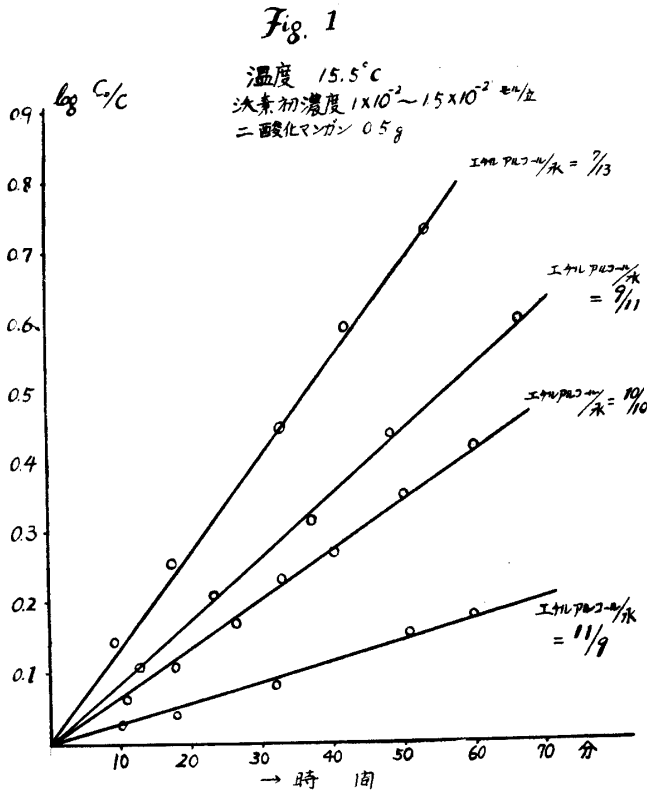
(1) 水-エチルアルコール混合中性溶媒に於ける反応速度。

沃素の沃素酸  $\text{IO}_3^-$  の酸化速度は沃素濃度に関して一次である。Fig. 1 は  $\log C_0/C$  と時間との関係である。 $C_0$  は初濃度、 $C$  は時間  $t$  に於ける濃度である。

反応速度は水に対するエチルアルコールの割合が大きい程小さい。この事に対する解釈として二通りの考え方が出来る。第一は沃素分子に対するエチルアルコールの溶媒和 Solvation が增加する事によって、二酸化マンガ表面に於ける反応に有効な Collision を、それが妨害する事による反応速度の低下である。

第二の解釈は、溶媒の透電定数の変化による反応速度の受ける影響である。今この影響について、之を論議して見る。水-エチルアルコール混合溶媒の如き、極性の相当高い溶媒中に於ては、沃素分子は誘起された極性分子  $\overset{+}{\text{I}}-\overset{-}{\text{I}}$  の形をとり、極性沃素分子と二酸化マンガとの衝突によって起る反応と考えられ、極性分子間の反応として取り扱う事が可能と考えられる。その様に仮定するならば、Kirkwood の自由エネルギーと透電定数の関係式<sup>2)</sup>と、Eyring 等の所謂絶体速度論とから導かれる

\* 本研究の概要は 1953 年度日本化学会年会 (於京都大学) に於て講演。



速度式が溶液反応に於ける極性分子間の反応に適用され、数種の溶液反応に於て実験結果とよく一致する<sup>3)</sup>。その速度式は次の通りである。

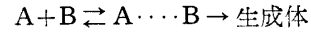
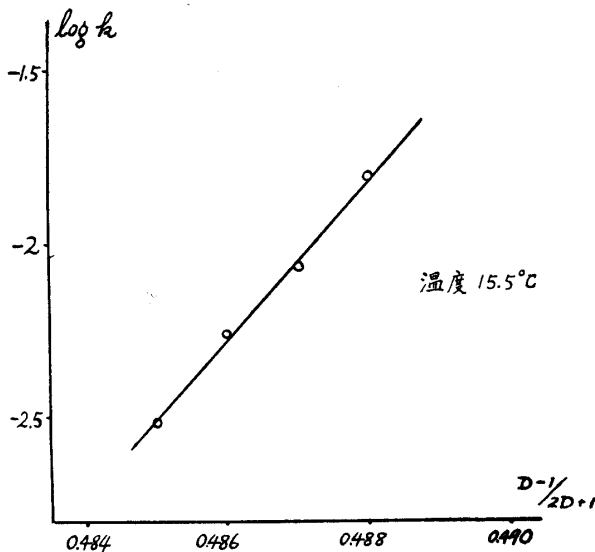
$$\ln k = \ln K_0^*$$

$$+ \ln \frac{kT}{h} - \frac{1}{kT} \cdot \frac{D-1}{2D+1} \left( \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_*^2}{r_*^3} \right)$$

左辺の  $k$  は速度定数、右辺の  $k$  は Boltzmann 定数、 $h$  は Planck 定数であり、 $D$  は溶媒の透電定数である。

$\mu_A, \mu_B, \mu_*$  は、

**Fig. 2**



なる極性分子  $A, B$  の反応に於ける、 $A, B$  及び活性錯合体 Activated Complex  $A \cdots B$  の夫々双極子能率である。又  $r_A, r_B, r_*$  は夫々の分子半径である。 $K_0^*$  は活性錯合体と反応物質系との間の絶体零度における平衡定数である。

上式が適合するならば、一定温度に於ては、 $\ln k$  と  $D-1/2D+1$  とは直線関係になければならない。

実験を行った水-エチルアルコールの混合溶媒の各々について、既知の透電定数の値<sup>4)</sup> を使って求めた混合溶媒の透電定数から  $D-1/2D+1$  を計算し、実験より得られた一次反応の速度定数の対数値をとをグラフにとれば Fig. 2 の如き、良好な直線関係が成立する。

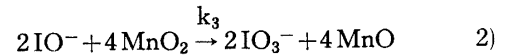
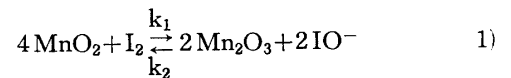
今、 $\mu_{I_2}, r_{I_2}$  を沃素の誘起双極子能率及び分子半径とし、 $\mu_{MnO_2}, r_{MnO_2}$  を二酸化マンガンの双極子能率及び分子半径とすれば、上の式から、直線の傾きは、

$$d \ln k / d[D-1/2D+1] = - \frac{1}{kT} \left( \frac{\mu_{I_2}^2}{r_{I_2}^3} + \frac{\mu_{MnO_2}^2}{r_{MnO_2}^3} - \frac{\mu_*^2}{r_*^3} \right)$$

$\mu_*, r_*$  はこの際、沃素分子と二酸化マンガンとが形成する Activated Complex の双極子能率及び分子半径である。Fig. 2 に於て直線の傾きは正である。この事は上の式の ( ) 内が負の値をとっている事である。この事態は、本反応に於ける Activated Complex の双極子能率が、極めて大きい値を持つ事を示している様である。仮りに沃素の誘起双極子能率が極めて微小で、第1項が無視し得るとしても、猶 Activated Complex の極性は少なくとも二酸化マンガンのそれよりは高いものでなければならぬ。

次に、この酸化反応に対して空気中の酸素の影響を検べる為に、反応溶液と酸素とが攪拌中に接触しない様に、空気を窒素で置換して行った場合と、空気と自由に接触させて行った場合とを比較実験した結果は、両者に於て差異が認められなかった。従ってこの反応に対して空気中の酸素の寄与は殆んど無いものと考えられる。

又反応溶液について(反応終了後)、 $Mn^{++}$  イオンの検出試験に於ては、その存在が全然認められなかった。この反応に於て  $MnO_2$  の還元段階は恐らく  $Mn_2O_3$  及び  $MnO$  の段階迄と考えられ、反応次数が沃素について一次である点等から次の反応が考えられる。



反応の定常状態を考え、且つ 2) の反応を律速段階と仮定するならば、次の如き速度式が得られる。

$$\frac{d[\text{IO}_3^-]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [\text{I}_2]$$

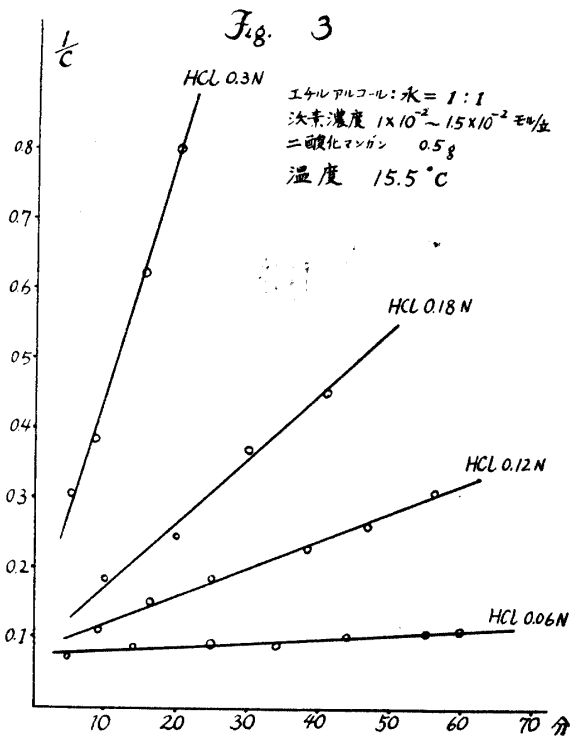
次に、水：エチルアルコール = 1.3 : 0.7 の混合比に於て、反応速度の 12°~22°C の範囲に於ける温度変化から、Arrhenius 式を用いて求めた活性化エネルギーは 12.6 kcal で、この条件下に於ける速度定数の一般式は次の通りである。

$$k = 3.8 \times 10^7 \times e^{-12,600/RT}$$

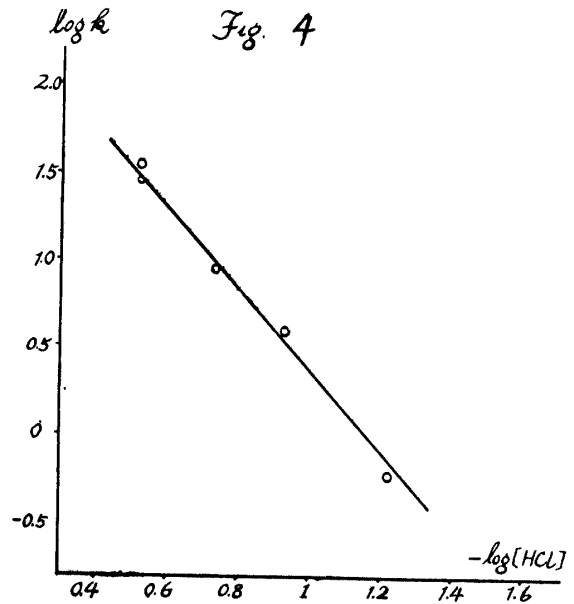
Entropy 項の値  $3.8 \times 10^7$ 、活性化エネルギー 12.6 kcal は、溶液反応の中、一次反応を示す Acid Chloride, Methyl-Chloride の各種置換体のエーテルアルコール混合溶媒中に於ける Alcoholysis Reaction の夫々の値<sup>5)</sup>と非常によく似ている。

(2) 塩酸々性混合溶媒に於ける反応。

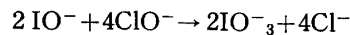
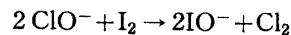
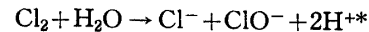
塩酸濃度 0.06N~0.3N の範囲にわたって反応速度を検べたところ、1 の場合とは異り、一次反応速度式は適合せず、沃素濃度に関して二次の反応である (Fig. 3)。



又塩酸濃度による反応速度の増大は、Fig. 4 の如く、 $\log k$  と  $-\log[\text{HCl}]$  とは直線関係にあり、その傾きは 2.2、大約 2 と見なされ、速度定数は塩酸濃度の大約 2 乗に比例する反応である。1 の場合と異り、相当複雑な反応が起るものと考えられ、塩酸による触媒的な反応とも考えられるが、その場合でも単純な水素イオンによる酸触媒とは考え難い。その理由の一つは硫酸々性に於て



は、後述する如く、その影響は全く塩酸の場合とは逆になるからである。第二に、この反応は別種の酸化反応を含むことも考えられる。希薄な塩酸溶液ではあるが、二酸化マンガンの、塩素の発生を伴う溶解 (室温に於ける二酸化マンガンの塩酸に対する溶解は複雑で  $\text{Mn}^{+++}$ ,  $\text{Mn}^{++++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  の生成が考えられる<sup>6)</sup>) が考えられる。微量発生する塩素によって、引きつゞき起される次の如き反応が考えられる。



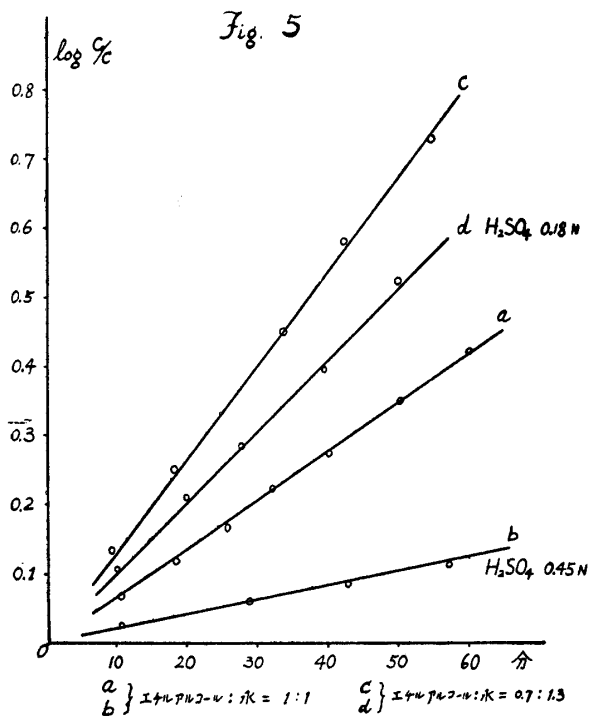
塩酸存在下に於ける反応については、研究すべき点が多々あり、今のところ何れとも断定出来ない。

(3) 硫酸の影響

この反応に対する硫酸の影響は、塩酸とは全然異り、その存在は反応速度を低下する。硫酸濃度 0.18N~0.45N の範囲に於ける速度と中性溶媒に於ける速度との比較は Fig. 5 に示した様に、何れの場合も、硫酸の存在によって反応速度は低下する。

しかし、その速度は、中性溶媒の場合と同様、沃素濃度に関して一次反応である。この反応に対する Retardation は、 $\text{HSO}_4^-$  或は  $\text{SO}_4^{--}$  イオンによる Retardation とも考えられるが、一般的に知られている従来の見解によれば、触媒に対する毒作用 Toxic Action をなすものは一般に孤独電子対を有する原子団或はイオン、例えば  $\text{SO}_3^{--}$  イオン、 $\text{AsO}_3^{--}$  イオンの如きものである。 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{--}$  の如き孤独電子対のないものの毒作用

\* この外に  $2\text{Cl}^- + \text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{ClO}^- + \text{Mn}^{++}$  も考えられる。



を考へる事は不合理の様に考へられるが、これ等イオンの  $\text{MnO}_2$  表面への優先的吸着と考へず、むしろ誘起極性分子の形にある  $\text{I}^+ - \text{I}^-$  分子に対して  $\text{HSO}_3^- \cdots \text{I}^+ - \text{I}^-$  の如き結合 (一時的結合) を起すことによる反応の Retardation と考へる事も出来る。

これ等の点については今後の研究によって明にしたい。

#### 文 献

- 1) 平木, 田村, 勝見: 西京大学学術報告 Vol. 1. No. 3 (1953)
- 2) J. G. Kirkwood, *J. Chem. phys* 2, 351 (1934)
- 3) S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, *The Theory of Rate Process*, 419-423 (1941)
- 4) *International Critical Tables*. II.
- 5) Moelwyn-Hughes, *The Kinetics of Reactions in Solution*, 290 (1947)
- 6) J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, vol. XII, 254

(1958年6月28日受理)