

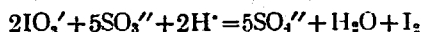
## ランドルト 反應

松 山 秀 雄

一般に化學反應に於て殊に複雑な反應に於ては實際上的反應形式は化學量論的反應式より直ちに推察出来ないものであつて、之が階段反應や連鎖反應等の聯立反應で進む事は既に良く知られた事實である。溶液系反應の反應機構に就ては本誌にも紹介されてゐるが、之より述べんとする所謂 Landolt 反應なる溶液系反應は、以上の意味に於て又自己觸媒の見地より甚だ興味深いものがあると考えられる。依つて以下現在迄の諸家の研究結果を纏めて紹介しようと思ふ。

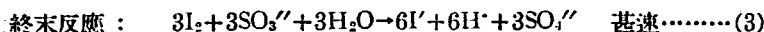
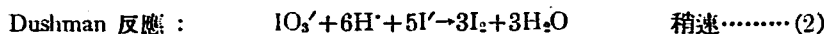
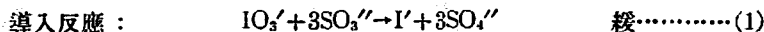
### 1. Landolt 反應の意義

稀薄な亞硫酸と沃素酸とを後者を過剰にして弱酸性溶液にて混合する時は



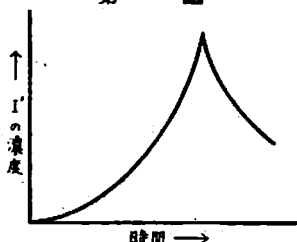
なる反應式により沃素を直ちに遊離する筈であるが、實際は之に或一定時間を要する事、即ち反應に induction period のある事を Landolt が1886年に發見した。此場合反應系に最初少量の澱粉溶液を入れ置く時は沃素の遊離は液が急激に青色を呈する事により感知せられる。此反應を Landolt 反應と稱し斯かる現象を Landolt 効果と云ふ。

彼は此現象を説明する爲に次の如き階段的連鎖反應を假定した。



即ち先づ(1)の反應によつて  $\text{IO}_3'$  は  $\text{I}'$  に還元せられ更に(2)の反應によりこの  $\text{I}'$  と  $\text{IO}_3'$  から  $\text{I}_2$  が生成されるが、この  $\text{I}_2$  は更に(3)の反應によつて瞬間的に  $\text{I}'$  に還元せられ、この  $\text{I}'$  は再び(2)の反應に加はり斯くて(2)、(3)は簡單なる連鎖反應の形式を採る。この(1)、(2)、(3)の階段反應は  $\text{SO}_3''$  が存在する間は聯立的に進行するが一旦  $\text{SO}_3''$  が消費盡されるや(1)、(3)の反應は完全に消失して以後(2)の反應のみが進行し、茲に初て  $\text{I}_2$  を遊離するに至る。此場合(3)の反應は瞬間的であるから此反應速度は(1)と(2)によつて決定せられる。以上の反應形式によれば最初  $\text{I}'$  は(1)により除々に反應系内に持込まれ、(2)、(3)の連鎖反應により著しく  $\text{I}'$  濃度は増加し、従つて反應速度は自己觸媒的に急激に増大して、宛も瓦斯反應に於ける爆發の如く此聯立連鎖反應は完結し、續いて第二期の反應經過即ち(2)の反應に移る。従つて最初  $\text{I}'$  を少量反應系に添加し置く時は induction period は著しく短縮せられる。故に  $\text{I}'$  は正の均一系觸媒であると言ひ得る。以上の如き事實は冒頭に記した化學量論的反應式よりは知り得ない處である。更に此場合(2)+(3)=(1)であつて  $\text{I}_2$  の遊離する迄は化學量論的に(1)の反應式に支配され、従つて  $\text{SO}_3''$

第一圖



が  $\text{IO}_3'$  に対して過剰にある場合には化學量論的に反應は(1)によつて示される。

扱、此 Landolt 反應を全體として見る時は、之を  $\text{I}'$  の濃度を時間の函數として示すと大體第一圖の如くなる。圖中、尖端部は  $\text{I}_2$  の遊離される點を示す。

尙、Landolt 反應、又は Landolt 効果を呈する後述の類似反應に於て、(2)の反應は非常に重要な役割を演ずるものと考へられ

る。従つて之が研究も古くより行はれ、殊に Dushman<sup>2)</sup> が最初に詳細に研究せるにより (2) の反應は特に Dushman 反應とも呼ばれる。

### 2. 聯立的研究

斯かる階段的連續反應の動力學的研究は古典動力學の見地より其反應速度式を見出す事が先決問題であつて、今の場合其速度式を求めんとするに際し、(1), (2), (3) の聯立反應の立場から研究する全體的な方法と、各反應を單離せる反應又は純粹な反應によつて研究する部分的方法の二方法がある。殊に斯かる階段的連續反應の機構を、純粹な部分反應の研究に依つて究明する事は非常に本質的な價值と興味を有するものである。尙、Landolt 反應に對する特殊研究方法として induction period の測定が反應速度測定<sup>3)</sup>の有力な手段となる。

#### (1) Eggert の研究

彼は Landolt の假定せる反應形式を前提として  $IO_3'$ ,  $H'$  が過剰に存在する場合、 $I'$  の生成速度は、

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2x \dots\dots\dots(4)$$

にて與へられると假定した。茲に  $k_1$ ,  $k_2$ , は反應 (1), (2) が一分子反應と考へた時の速度係數、 $a$  は最初の  $SO_3''$  の濃度で (1) により  $I'$  と化學量論的に關係付けられ、 $x$  は任意時間  $t$  に於ける  $I'$  の濃度、従つて (4) 式右邊第一項は反應 (1)、第二項は反應 (2), (3) による  $I'$  の各生成速度に相當す。

之を積分すると

$$t = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left( 1 + \frac{x(k_2 - k_1)}{k_1 a} \right) \dots\dots\dots(5)$$

(5) 式により任意時間に於ける  $I'$  の生成量を知る事が出来、之を第一圖と對照する時は  $k_1 < k_2$  なる關係が求められる。

(5) 式に induction period 終結の條件  $x=a$  を代入すると

$$T = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \dots\dots\dots(6)$$

茲に  $T$  は induction period を示す。

次に  $IO_3'$ ,  $SO_3''$ ,  $H'$  の各濃度を系統的に變化させて實驗した結果 (i)  $T$  は  $SO_3''$  の濃度に殆ど無關係 (ii)  $T$  は  $IO_3'$  の濃度に逆比例し (iii)  $T$  は  $H'$  の濃度に不規則に影響せられるが各濃度が大體等しい範圍では  $H'$  の濃度の二乗に逆比例する。(i) の實驗結果は (6) 式と矛盾しないが更に次の諸方法により  $k_1$ ,  $k_2$  を求め  $T$  の計算より (6) 式を吟味する事が出来る。

即ち  $k_2 \leq k_1$ ,  $x$  小なる條件の下に (4) より近似的に  $k_1 = \frac{1}{a} \cdot \frac{dx}{dt}$  で、 $k_2$  は Dushman 反應を單獨に  $I'$  の一分子反應と考へて求められる。或は  $k_1$ ,  $k_2$ , は (5), (6) 式に  $T$  の實測値を夫々入れ其聯立方程式を解いても求められる。然し何れの場合にも  $T$  の計算値と實測値は比較的良く一致するも未だ充分と云ひ難く、 $I'$  に関し二分子反應と考へる方が妥當であらうと結論して居る。

#### (2) Skrabal の研究

彼は (4) 式の代りに

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2x^2 \dots\dots\dots(7)$$

積分して  $x=a$  と置くと

$$T = \frac{1}{\sqrt{k_1(k_1 - 4k_2a)}} \ln \frac{k_1 + \sqrt{k_1(k_1 - 4k_2a)}}{k_1 - \sqrt{k_1(k_1 - 4k_2a)}} \dots\dots\dots (8)$$

又 (1), (2) の速度式を夫々

$$-\frac{d(IO_3')}{dt} = K_1(SO_3'')(IO_3')(H^+) \dots\dots\dots (9)$$

$$-\frac{d(IO_3')}{dt} = K_2(I')^2(IO_3')(H^+)^2 \dots\dots\dots (10)$$

と假定した。茲に ( ) は各イオン濃度;  $K_1, K_2$  は夫々反応 (1), (2) の速度恒数である。今  $(IO_3'), (H^+)$  を一定にして実験より求められる速度係数  $k_1, k_2$  は

$$k_1 = (IO_3')(H^+)K_1, \quad k_2 = (IO_3')(H^+)^2K_2$$

上式より次表の如き関係あり。

実験	1	a	$(IO_3')$	$(H^+)$	$k_1$	$k_2$	$T_1$
..	2	na	$(IO_3')$	$(H^+)$	$k_1$	$k_2$	$T_2$
..	3	a	n $(IO_3')$	$(H^+)$	nk <sub>1</sub>	nk <sub>2</sub>	$T_3$
..	4	a	$(IO_3')$	n $(H^+)$	nk <sub>1</sub>	n <sup>2</sup> k <sub>2</sub>	$T_4$

上表と (8) 式より次の関係式が得られるが之は実験結果と良く一致する。

$$\frac{T_1}{T_3} = \frac{T_2}{T_4} = n \dots\dots\dots (11)$$

又最初 I' を反応系に添加する場合は (7) 式より

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(b+x)^2 \dots\dots\dots (12)$$

茲に b は添加せる I' の濃度である。此場合にも (7) の場合と同様にして (11) の関係式を確める事が出来る。然るに (4) 式の場合は

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(b+x) \dots\dots\dots (13)$$

となり此積分式

$$T = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left[ 1 + \frac{k_2 - k_1}{k_1 + \frac{a}{b}k_2} \right] \dots\dots\dots (14)$$

に於ては a : b の比が一定なる限り T には變化無き事を示すが實際は a, b 増大と共に T は減少する。

次に  $K_1, K_2$  の値を求めんに、先づ (12) 式の示す如き反應に於て反應は主として (2), (3) により進行するものと考へると T の測定値から近似的に

$$K_2 = \frac{a}{T(IO_3')(I')^2(H^+)^2} = 3.86 \cdot 10^{10} (\text{min.}^{-1} : \text{mol/liter})(16^\circ) \dots (15)$$

以下速度恒数を (min.<sup>-1</sup> : mol/litre) にて示す。扱、(15)の値は後述 Dushman の値  $3.85 \cdot 10^{10}$  (16°) とも良く一致して居る。又此場合の實驗條件 (10) > (9) より (15) の  $K_2$  を用ひると

$$K_1 < 1.04 \cdot 10^7 \quad (16^\circ) \dots\dots\dots (16)$$

以上は單離法に依り求めた結果であるが全連續反應より之を求めるとは Eggert の場合の如く二回の實測値 ( $a_1, T_1$ ), ( $a_n, T_n$ ) を夫々 (8) 式に入れて此聯立方程式を解くと

$$K_1 = 6.18 \cdot 10^4, \quad K_2 = 2.38 \cdot 10^{10} \quad (16^\circ) \dots\dots\dots (17)$$

(17) の  $K_1$  は (16) の条件を満足し  $K_2$  は実験的條件を考慮すると良く (15) の値と一致して居る。

次に  $K_1, K_2$  を用ひて  $T$  を豫め計算する場合, (H') のみを一定にする時其速度式は (7), (9), (10) より

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(c-x) + k_2(b+x)^2(c-x) \dots\dots\dots(18)$$

茲に  $a, b, c$  は夫々  $SO_3'', I', IO_3'$  の初濃度を示す, (18) を積分して

$$T = R \ln \frac{c}{c-a} + R_1 \ln \frac{r_1}{r_1 - 2ak_2} + R_2 \ln \frac{r_2}{r_2 - 2ak_2} \dots\dots\dots(19)$$

茲に  $R, R_1, R_2, r_1, r_2$  は夫々 ( $a, b, c, k_1, k_2$ ) の函数である。此式に (17) の  $K_1, K_2$  の値を入れて  $T$  を計算すると實測値より稍大なる結果を與へる。因て逆に實測値の  $T$  を (19) 式に入れ、より正しい  $K_1, K_2$  を求めると

$$K_1 = 5.88 \cdot 10^4, \quad K_2 = 3.24 \cdot 10^6 \quad (16^\circ) \dots\dots\dots(20)$$

此等の値を用ひると  $T$  の計算値と實測値は第一表の如く良く一致する。

第 一 表  
容積 100 c.c. 温度 16°

0.01mol/l. NaHSO <sub>3</sub>	0.001mol/l. KI	0.01mol/l. KI	0.01mol/l. KIO <sub>3</sub>	0.1mol/l. HCl	T (實測値)	T (計算値)
cc.	cc.	cc.	cc.	cc.	sec.	sec.
10	—	—	10	10	115	115
10	2	—	10	10	101	104
10	5	—	10	10	89	91
10	10	—	10	10	69	72
10	20	—	10	10	43	46
10	—	5	10	10	14	16
10	—	10	10	10	5	5
10	—	—	10	20	43	38
10	—	—	20	20	55	51
20	—	—	10	20	102	104
20	—	5	10	20	24	26
20	—	5	10	20	7	7

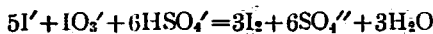
尚連続反應に於ける  $SO_3''$  の酸化に對する反應 (1) 及び (2), (3) の分擔的役割は,

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a-x), \quad \frac{dx_2}{dt} = k_2x^2 \quad (\text{但し } \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = \frac{dx}{dt}; (7) \text{ 式参照})$$

夫々の積分式に上の  $K_1, K_2$  の値を用ひると第一表の如き實驗範圍に於て略同程度であつて、 $SO_3''$  の濃度の増加と共に (2), (3) による  $SO_3''$  の酸化量は (1) より大となる。此事實は連続反應より各反應を單離する時の一條件となる。

扱、以上の實驗結果を綜合すると (7), (9), (10) の假定は先づ正しいものと考へられる。

尚 Landolt 反應の溫度係數に關しては強酸性の場合全反應, 反應 (1), (2) の溫度係數は共に約 1.8 であるにも拘らず, ( $SO_3''$ ), ( $I'$ ) が大である場合には Landolt 反應の反應速度は溫度と共に減少する。之が説明には反應 (2) に對して溫度係數 0.85 を有する次の如き反應が起つて居るものと考へられる。



3. 部分的 研究

[I] Dushman 反応の研究

(1) Dushman の研究<sup>2)</sup>

彼の古典的な研究によると此反應速度は (I')<sup>2</sup> より寧ろ (I')<sup>1.8-1.9</sup> に比例する事が見出され、I<sub>2</sub> が促進作用を爲す事より次の速度式が實驗的に導かれた。

$$-\frac{d(IO_3')}{dt} = K_2(IO_3')(H')^2(I')^{1.9} + K_2'(IO_3')(H')^2(I')(I_2) \dots (21)$$

茲に K<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>' は夫々 IO<sub>3</sub>'-I' 反應, IO<sub>3</sub>'-I<sub>2</sub>' 反應の速度恒數に相當し、(H') 一定の爲に醋酸-醋酸鹽緩衝溶液を用ひると

$$K_2 = 2.54 \cdot 10^{10}, \quad K_2' = 1.70 \cdot 10^{10} \quad (0^\circ) \dots \dots \dots (22)$$

此 K<sub>2</sub> は (I<sub>2</sub>') を (I') に對して充分小なる如く實驗條件を選んで爲せる他の實驗結果と良く一致して居る。即ち

$$\text{Skrabal}^7) : K_2 = 5.29 \cdot 10^{10}, \quad \text{Sand 及び Kaestle}^8) : K_2 = 5.33 \cdot 10^{10} \quad (25^\circ)$$

(2) Skrabal 及び Zahorka の研究<sup>9)</sup>

彼は I<sub>2</sub>' の存在せぬ Dushman 反應を研究する目的を以て I<sub>2</sub> 又は I<sub>2</sub>' を除去する物質として亞硫酸を使用した。(H') 一定に醋酸-醋酸鹽緩衝溶液を用ひると全反應式は



茲に (IO<sub>3</sub>') の減少を測定して得たる一次反應速度係數に (H'), (I') の一定値を用ひると

$$K_2 = 10.2 \cdot 10^{10} \quad (25^\circ) \dots \dots \dots (24)$$

之は電解質作用を考慮すると良く (22) の値と一致して居る。此の外 Thiel が實驗せる如き I<sub>2</sub> の醋酸に對する作用は Skrabal 及び Abel に依て否定されて居るが、萬一を慮り醋酸の代りに第一、第二砒酸鹽緩衝溶液を用ひた場合及び I<sub>2</sub> の復極劑として亞硫酸を用ひた場合も

$$-\frac{d(IO_3')}{dt} = K_2(IO_3')(H')^2(I')^2 \dots \dots \dots (25)$$

を立證し、良く一致した K<sub>2</sub> が得られた。又上式の正しき事を既に Skrabal は聯立的研究より結論し純粹な Dushman 反應より得た値と良く一致した K<sub>2</sub> を (20) に與へて居る。

(3) Abel 及び Stadler の研究<sup>10)</sup>

彼等は Dushman 反應を更に純粹且詳細に研究する爲に I<sub>2</sub> の飽和によつて IO<sub>3</sub>'-I<sub>2</sub>' 反應を、又 benzene によつて I<sub>2</sub> を除去して IO<sub>3</sub>'-I' 反應を別々に研究し Brönsted の電解質理論を適用して次の如き速度式を導いた。(以下 ( ) 括弧を以て分析的濃度を示す)

電解質の存在せぬ場合は

$$-\frac{d(IO_3')}{dt} = K_2(IO_3')(H')^2(I')^2 + K_2'(IO_3')(H')^2(I')(I_2) \dots (26)$$

電解質の存在する場合は

$$-\frac{d(IO_3')}{dt} = (IO_3')(H')^2(I')\{kF(I') + k'F'(I_2')\} \dots \dots \dots (27)$$

茲に

$$K_2 = k = 7.6 \cdot 10^{10}, \quad K_2' = k' = 5.5 \cdot 10^{10} \quad (25^\circ) \dots \dots \dots (28)$$

F は Brönsted に依り "Kinetic activity factor" と呼ばれ、反應中は一定と考へられる係數で、其値は (1) 硫酸溶液及び (2) 醋酸鹽を含む醋酸溶液に於ては夫々

$$F_{(1)} = 10^{-2.20\sqrt{\Sigma iCiZi^2}}, \quad F_{(2)} = 10^{-0.20\sqrt{\Sigma iCiZi^2} + 0.50\Sigma iCiZi^2}$$

茲に  $\Sigma iCiZi^2$  は Debye の電解質理論的意義を有するイオン濃度である。

而して  $I_2$  飽和の場合は

$$-\frac{d(IO_3')}{dt} = x_1(IO_3')(\bar{I}')^2(H')^2 \dots\dots\dots (29)$$

茲に

$$x_1 = \frac{\rho(\rho kF + \xi k'F')}{(\xi + \rho)^2}$$

$I_2$  除去の場合は

$$-\frac{d(IO_3')}{dt} = kF(IO_3')(\bar{I}')^2(H')^2 = x_2(IO_3')(\bar{I}')^2(H')^2 \dots\dots\dots (30)$$

従つて

$$kF = x_2, \quad k'F' = \frac{x_1(\xi + \rho)^2 - x_2\rho^2}{\xi\rho} \dots\dots\dots (31)$$

茲に  $(\bar{I}')$  は  $I'$  の全濃度,  $\rho = K_1/[I_2]$ 。此  $K_1$  は  $I_2$  の平衡恒数,  $[I_2]$  は水に對する  $I_2$  の飽和濃度,  $\xi$  は特殊な電解質恒数である。因て (29), (30) より (31) の  $kF$ ,  $k'F'$  を求め之を (27) 式に挿用すれば良い。

扱、此 (27) 式は (26) 式に依る反應速度が  $(SO_3')$  の増加と共に著しく減少し、醋酸-醋酸鹽緩衝溶液に於ては殆ど一定である事より見出されたもので、此理論に依れば種々な溶液に於ける Dushman 反應の速度の相違を例へば  $(H')$  を決定する  $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO'$  の平衡に對する電解質の影響と解釋せられる。而して更に電解質濃度が增大する場合初て電解質特有な影響が強く現はれて來るものと考へられる。

(4) Abel 及び Hilferding の研究<sup>11)</sup>

彼等の研究に依れば今迄の速度式は未だ不完全であつて、非常に小なる  $(I')$  に於ては  $HI-HIO_3$  反應は  $I'$  に關して二分子反應でなく寧ろ一分子反應であつて、實際  $(I')$  が  $10^{-8}$  mol/liter 附近では一分子反應の速度恒数が次式に依つて求められる。

$$-\frac{d(IO_3')}{dt} = x(IO_3')(I')[H']^2 \dots\dots\dots (32)$$

茲に ( ) は分析的濃度, [ ] は實際の濃度を示す。今  $L_{AgI}$ ,  $L_{AgIO_3}$  を夫々  $AgI$ ,  $AgIO_3$  の溶解積とすると  $(I') = \frac{L_{AgI}}{L_{AgIO_3}}(IO_3')$  で、従つて (32) 式は

$$x = \frac{L_{AgIO_3}}{L_{AgI}} \cdot \frac{-\frac{d(IO_3')}{dt}}{[H']^2(IO_3')^2} \dots\dots\dots (33)$$

第二表は實驗結果で、各濃度を變化させた場合の  $x$  と、反應を  $(I')$  に關し二次反應であると考へた時の速度恒数とを纏めて第三表に示す。

(松山) ランドルト 反応

第 二 表

$(IO_3')=0.069; (H')=1.822; (SO_4'')=0.911; [H'']=0.94$

$\frac{g \text{ AgI}}{\text{Liter}}$	t (min.)	$-\Delta(IO_3') \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta(IO_3')}{\Delta t} \cdot 10^7$	$x \cdot 10^{-4}$
10	210	3.62	1.73	2.07
	330	5.81	1.76	2.08
	525	9.03	1.72	2.04
	1460	25.8	1.77	2.09
	1580	28.6	1.81	2.15
	1670	29.9	1.79	2.12
	1730	31.0	1.79	2.12

第 三 表

$(IO_3')$	$(SO_4'')$	$(H')$	$[H'']$	j	$(I') \cdot 10^9$	$x \cdot 10^{-4}$	$k \cdot 10^{-10}$
0.15	0.29	0.73	0.46	0.96	0.30	2.38	7900
0.20	0.29	0.78	0.51	1.06	0.40	2.50	6250
0.247	—	0.247	0.247	0.49	0.49	2.50	5100
0.247	—	—	—	0.49	0.49	2.40	4900
0.27	0.62	1.24	0.65	1.90	0.54	2.23	4100
0.53	0.408	0.816	0.439	1.96	1.06	2.39	2300

茲に j はイオン濃度を示し、實驗範圍では x に影響しない。又 x は非常に良き恒數で  $I_3'$  は實際上反應に關與して居らない事を示す。然るに二分子反應の速度恒數 k は非常に違背して居る。従つて  $HIO_3-HI$  反應の完全な速度式は

$$-\frac{d(IO_3')}{dt} = (IO_3')(I')(H')^2 \{xf^2 + kF(I') + k'F(I_3')\} \dots\dots (34)$$

茲に

$$\left. \begin{aligned} x &= 2.4 \cdot 10^4, & k &= 7.6 \cdot 10^{10} \\ k' &= 5.5 \cdot 10^6, & F &= 10^{-2.201\sqrt{I'}} \end{aligned} \right\} (25^\circ) \dots\dots\dots (35)$$

又  $f(=[H](H'))$  は  $HIO_3$  或ひは  $HI$  の溶液では明かに 1 に等しいが硫酸溶液に於ては 1 に等しくない。

尙  $(I')=10^{-1}$  に於ては最早 x に恒數を與へぬから  $(I')>10^{-1}$  に於ては純粹な二分子反應が行はれ、 $(I')<10^{-8}$  に於ては事實上純粹な一分子反應が行はれて居るものと考へられる。

〔II〕 導入反應の研究

(1) Thiel 及び Meyer の研究

$IO_3'$  と  $SO_4''$  に依つて生ずる  $I'$  を直ちに反應系より除去する爲に、鹽化銀を用ひた彼の實驗結果によると Skrabal に依つて假定せられた速度式 (9) は酸性度により違背する事を見出した。即ち  $IO_3', SO_4''$  に關して夫々一分子反應である事に相違はないが、反應速度が單に  $(H')$  の一乗に比例するとは考へられず  $(H')$  の反應速度に對する影響は更に微弱である。之が説明には  $(H')$  が  $H_2SO_4$  の解離状態及び解離イオン濃度に影響し、 $(H')$  の異なるに従ひ  $IO_3'$  に對して異なる還元剤が種々の量的關係に於て作用するものと考へて、次の如き速度式を與へた。

$$-\frac{d(\text{IO}_3')}{dt} = (\text{IO}_3') \{K_1^\circ(\text{SO}_2) + K_1'(\text{HSO}_3') + K_1''(\text{SO}_3'')\} \dots (36)$$

第 四 表

$P_H$	2.0	5.0	9~10
% (SO <sub>2</sub> )	37	0.06	—
% (HSO <sub>3</sub> ')	63	99	1
% (SO <sub>3</sub> '')	—	1	99
K	230	40	0.00203

第四表は實驗結果で之より

$$K_1^\circ = 553, \quad K_1' = 40, \quad K_1'' = 0.00203 \quad (25^\circ) \dots \dots \dots (37)$$

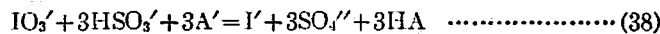
(2) Skrabal 及び Zahorka の研究

彼は更に  $P_H$  のより廣い範圍に於ける (H<sup>+</sup>) の影響を詳細に研究した。今 (H<sup>+</sup>) と H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> の二段の解離恆數を知る時は H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> は其  $P_H$  に對して次の如き解離状態にある事が推定される。

- a)  $P_H = 0-4$     SO<sub>2</sub> 及び HSO<sub>3</sub>' が共存,
- b)  $P_H = 4-5$     HSO<sub>3</sub>' のみ存在,
- c)  $P_H = 5-9$     HSO<sub>3</sub>' 及び SO<sub>3</sub>'' が共存,
- d)  $P_H > 9$       SO<sub>3</sub>'' のみ存在.

此内 b). d) は單一な化學量論的反應式が得られる故に他の場合より簡單である。

b): — 醋酸-醋酸鹽緩衝溶液を用ひる時は全反應式は



此反應に就て (H<sup>+</sup>) の影響を見ると反應速度は明かに (H<sup>+</sup>) の一乗に比例する。因て其速度式は

$$-\frac{d(\text{IO}_3')}{dt} = K_1(\text{IO}_3')(\text{HSO}_3')(\text{H}^+) \quad \dots \dots \dots (39)$$

茲に

$$K_1 = 1.6 \cdot 10^6 \quad (25^\circ) \dots \dots \dots (40)$$

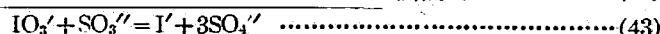
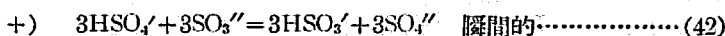
此單離法による結果は前述の如く聯立反應より之を検討し (39), (40) を確める事が出来る。

a): — SO<sub>2</sub> と IO<sub>3</sub>' の反應は之が單離は困難で單に聯立反應のみに就いて實驗し, Dushman 反應の速度恆數が與へられたものとするると第五表の如くなる。(H<sup>+</sup>) の一定には硝酸を適當としたが, (H<sup>+</sup>) = 0.01-0.001 の範圍では (H<sup>+</sup>) を一定に保ち難い爲實驗範圍から除外された。兎も角此場合は實驗困難にして速度式を求める事が出来なかつた。

第 五 表

(H <sup>+</sup> )	0.01	0.05	0.1	0.2	0.4
% (SO <sub>2</sub> )	37.04	74.63	85.45	92.14	95.94
% (HSO <sub>3</sub> ')	62.96	25.37	14.55	7.86	4.06
k <sub>1</sub>	8.89	15.8	11.6	9.8	9.8

c): — 此場合 (H<sup>+</sup>) を HSO<sub>3</sub>'、SO<sub>3</sub>'' 自身で以て一定にすると





實驗結果より速度式は

$$-\frac{d(\text{IO}_3')}{dt} = K(\text{H}')^2(\text{SO}_3'')^2(\text{IO}_3') \dots\dots\dots (44)$$

茲に  $K = 6 \cdot 10^{17} \quad (25^\circ) \dots\dots\dots (45)$

(44), (45) は聯立反應からも確認される。

従つて  $P_H = 4-9$  に於ては反應速度は次式で示される。

$$-\frac{d(\text{IO}_3')}{dt} = 0.53 \cdot 10^{16} (\text{H}')(\text{HSO}_3'')(\text{IO}_3') + 0.67 \cdot 10^{17} (\text{H}')^2(\text{SO}_3'')^2(\text{IO}_3') \quad (25^\circ) \dots (46)$$

d) :— 此場合の反應式は (43) で示される。其速度式は又 (44) に、速度恒数は良く (45) と一致する。従つて  $P_H = 6.4-10.4$  に於て (44) 式が成立つ。

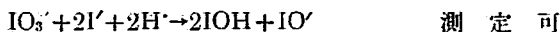
結論として  $P_H = 4-13$  の範圍で (46) の速度式が成立する。

(III) 終末反應

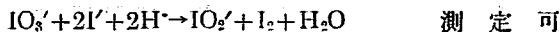
之には Thiel 等の研究あるも Landolt 反應の場合は瞬間的に起るから此研究は今重要でない。

4. Dushman 反應の機構

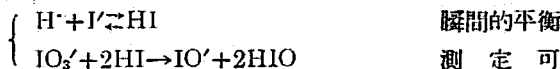
Landolt 反應に於ける Dushman 反應の機構に就て上に得たる速度式に合ふ様に、先づ Dushman は第一段の反應として



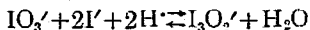
又 Thiel は之に對して



を考へ、續いて瞬間的反應が起るものと考へたが此五分子反應に對して Dushman は更に次の如き三分子反應を考へた。

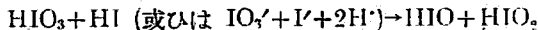


Skrabal は急速に成立する次の如き平衡を考へ



此  $\text{I}_3\text{O}_2'$  が一分子反應で分解すると考へたが Levinson も後述のチオ硫酸曹達の觸媒作用の見地から先づ以上の五分子が弛い addition compound を作り之が更に分解するとして其機構を説明してゐる。

又 Abel 及び Hilferding は一分子反應の場合の機構として

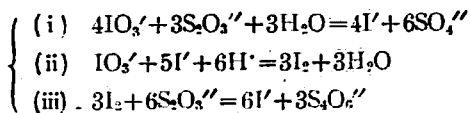


を速度決定の反應として居る。

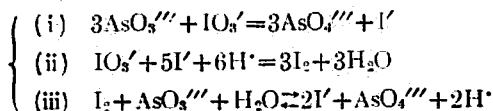
5. 類似反應

Landolt 反應に於て Dushman 反應が重要な役割を爲す事は既に述べたが亞硫酸の代りに次の如き還元剤を用ひる場合も同様に Landolt 効果を呈する。以下二三の例を挙げ其反應形式を示すと

- (1) フェロシアン化カリウムの場合
  - (i)  $\text{IO}_3' + 6\text{Fe}(\text{CN})_6''' + 6\text{H}' = \text{I}' + 6\text{Fe}(\text{CN})_6''' + 3\text{H}_2\text{O}$
  - (ii)  $\text{IO}_3' + 5\text{I}' + 6\text{H}' = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
  - (iii)  $\text{I}_2 + 2\text{Fe}(\text{CN})_6''' \rightleftharpoons 2\text{I}' + 2\text{Fe}(\text{CN})_6'''$
- (2) チオ硫酸ソーダの場合



(3) 亜砒酸の場合



6. 觸媒作用

Dushman 反応に對する觸媒作用として極少量のチオ硫酸ソーダが反應を促進する。之に關する Levinson<sup>13)</sup>の研究に依れば其反應速度は純粹な Dushman 反應と觸媒的 Dushman 反應の兩速度の和と考へると

$$-\frac{d(\text{IO}_3')}{dt} = K(\text{IO}_3')(I')^2(H')^2 + K'(\text{IO}_3')(I')^2(H')^2c \dots\dots\dots (47)$$

茲に c は S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'' の濃度を示す。此式より求めた induction period T と實測値との比較を圖示すると第二圖の如くなるが曲線の最下部右側のみ之等は一致しない。然し此場合過剰な S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'' は上述類似反應 (2) の如き反應を行ひ得る故之に對する補正を (47) 式に施す時は此實測値と理論値は完全に一致する。

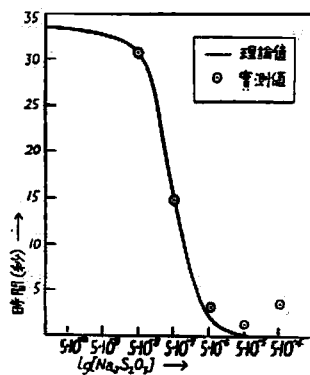
Landolt 反應に對する Cl', Br', I' の作用として之等が Dushman 反應を促進する事より Skrabal<sup>15)</sup> は Dushman 反應に對し

$$-\frac{d(\text{IO}_3')}{dt} = K(\text{IO}_3')(H')^2(X')(Y') \dots\dots\dots (48)$$

なる速度式を導いた。茲に X', Y' は Cl', Br', I' の同一又は異なるイオンである。

Levinson<sup>13)</sup> は硝子壁の觸媒作用としてエナ硝子製反應瓶が Landolt 反應に對し不規則な induction period を與へ、10<sup>-8</sup> - 10<sup>-9</sup> mol/liter 程度のチオ硫酸ソーダの極少量を加へると反應は却て遅くなるがバラフィン層にて之を蔽ふ時は完全に此影響を除き得る事を實驗し、Juliard<sup>19)</sup> は之に對して I' が硝子壁に吸着される事を實證してゐる。

第二圖



文 獻

<p>1) Landolt, H., <i>Ber. Dtsch. chem. Ges.</i>, 19, 1317 (1886); 20, 745 (1887).</p> <p>2) Dushman, S., <i>J. Phys. Chem.</i>, 8, 453 (1904).</p> <p>3) Eggert, J., <i>Z. Elektrochem.</i>, 23, 8 (1917).</p> <p>4) Eggert, J. u. Pfeffermann, L., <i>Z. anorg. Chem.</i>, 139, 310 (1924).</p> <p>5) Skrabal, A., <i>Z. Electrochem.</i>, 28, 224 (1922).</p> <p>6) Skrabal, A., <i>Z. Elektrochem.</i>, 21, 461 (1915).</p> <p>7) Skrabal, A., <i>Monatsh. Chem.</i>, 35, 1157 (1914).</p> <p>8) Sand, J. u. Kaestle, K., <i>Z. anorg. Chem.</i>, 52,</p>	<p>101 (1907).</p> <p>9) Skrabal, A. u. Zahorka, A., <i>Z. Elektrochem.</i>, 33, 42 (1927).</p> <p>10) Abel, E. u. Stadler, F., <i>Z. physik. Chem.</i>, 122, 49 (1926).</p> <p>11) Abel, E. u. Hilferding, K., <i>Z. physik. Chem.</i>, 136, 186 (1928).</p> <p>12) Thiel, A. u. Meyer, E., <i>Z. anorg. Chem.</i>, 137, 125 (1924).</p> <p>13) Levinson, W. R., <i>Z. Elektrochem.</i>, 34, 333</p>
---	---

- (1928).
- |  |   |
|--|---|
| 14) Eggert, E. u. Scharnow, B., <i>Z. Elektrochem.</i> ,<br>27, 455 (1921).                | 17) Eggert, J. u. Heisenberg, E., <i>Z. Elektrochem.</i> ,<br>30, 501 (1924).   |
| 15) Eggert, E. u. Scharnow, B., <i>Ber. Dtsch. chem.</i><br><i>Ges.</i> , 54, 2521 (1921). | 18) Skrabal, A., <i>Z. Elektrochem.</i> , 30, 109 (1924).   |
| 16) Dhar, N. R., <i>Z. anorg. Chem.</i> , 128, 207 (1923).                                 | 19) Juliard, A., <i>Compt. rend.</i> , 196, 179 (1933);<br><i>Bull. Soc. chim. Belgique</i> , 42, 215 (1933)<br>— <i>Chem. Zentralbl.</i> , 104, II, 1132 (1933). |