に参与しない不活性ニッケル酸化物 (Ni_2O_3 , NiO) の濃度は, $[\text{P}^*]$ の濃度に比して大きく, ニッケル担持量を増すにしたがってその比は大きくなるものと考えられる。 Ni_2O_3 や NiO は, 固体酸であり, 触媒活性点の失活剤や反応の停止剤となる可能性がある。これら酸化物の影響を検討しておく必要がある。 Ni_2O_3 , NiO 添加の影響を図 12 に示したが, 多量添加しないと効果は現われず, ニッケル酸化物の影響は考慮しなくても良いと思われる。

得られるポリエチレン中に含まれるメチル基数は, 重合収量とほぼ同様の傾向が認められ, 様子を図 13 に示した。メチル基数

は, エチレン二量化によって生成するブテン濃度によって規制されるので¹⁾, 二量化反応の触媒活性も, ニッケル担持量 5~7% で最高値を与えるものと思われる。二量化反応については, 別に詳しく報告の予定である。ポリエチレン中に含まれる不飽和基数については, 特記すべき結果はみられなかった。

本研究を行なうにあたり, 御指導たまわりました大阪市立大学 箕浦有二先生に厚く御礼申し上げます。また磁化率の測定および測定結果に関し御討論いただいた京都大学 吉田郷弘先生, ならびに発表を許可された会社当局に感謝の意を表します。

遊離次亜塩素酸を含む次亜塩素酸ナトリウム水溶液における塩素酸ナトリウムの生成速度

(昭和 42 年 5 月 27 日 受理)

横山 辰雄・高安 紀^{*1}

クロレート槽の反応速度式は, Foerster 以来の通常の説によれば, $-\text{d}[\text{ClO}^-]/\text{dt} = k_F [\text{HClO}]^2 [\text{ClO}^-]$ で示されてきたが, この k_F は厳密には定数でなく, 反応の進行により若干変化する。その原因として次亜塩素酸塩の解離の進行や副反応が挙げられてきたが, 著者らは Foerster の機構をさらに深く検討し,

なる素反応を考え, $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ は定常濃度にあり, その量は HClO に比しきわめて小であると仮定して, $-\text{d}[\text{ClO}^-]/\text{dt} = ac^2[\text{ClO}^-]/(1+b[\text{ClO}^-])$, ただし, c は“次亜塩素酸濃度”の分析値 (実際は $[\text{HClO}]$ にほとんど等しい), a, b は定数, なる式を導き出し, 実験結果に合うことを示した。 $b[\text{ClO}^-] \ll 1$ ならば, この式は Foerster の式に帰着するが, 著者らの実験ではある濃度範囲で, $-\text{d}[\text{ClO}^-]/\text{dt} = k_{0.85} c^2 [\text{ClO}^-]^{0.85}$ が良い近似値を与えた。なお, $[\text{ClO}^-] = 0$ に対応する k_F を k と記せば

$$k = 4.8 \cdot 10^{12} (1 + 0.28 \mu) \exp(-16.7 \cdot 10^3/RT), \quad k_{0.85} = 2.2 \cdot 10^{12} (1 + 0.27 \mu) \exp(-16.7 \cdot 10^3/RT)$$

なる関係を得た。ただし, μ は溶液の塩類総濃度である。この μ の影響は k_5 に及ぼす μ の影響に基づく (濃度の単位は mol/l , 時間の単位は min)。

1 緒 言

Foerster¹⁾ 以来, 通常行なわれてきた説によると遊離次亜塩素酸の共存する次亜塩素酸塩水溶液中で塩素酸塩を生ずる反応は下記のようなものである。

(2) が律速で反応速度はつぎの (3) で与えられる。(1) は (2) に比しはなほだ速やかであるゆえ, HClO 濃度 $[\text{HClO}]$ は反応中一定である。

$$-\text{d}[\text{ClO}^-]/\text{dt} = k_F [\text{HClO}]^2 [\text{ClO}^-] = k_F' [\text{ClO}^-] \quad (3)$$

(2) で 2H^+ を生ずるにつれこれは 2ClO^- を消費するので, 結局 ClO_3^- 1g イオンを生ずるのに 3g イオンの ClO^- が消費されて $-\text{d}[\text{ClO}^-]/\text{dt} = 3\text{d}[\text{ClO}_3^-]/\text{dt}$ である。

(3) の k_F や k_F' がほぼ定数であることは Foerster の後にも Sand²⁾, Knibbs ら³⁾, その他一般の認めているところだが, 厳密には k_F は定数でなく反応進行につれ変わる。この変化は Foerster 自身がすでに認め, それを次亜塩素酸塩の解離の変化

に基づくものと説明した。この考えは Sand や Knibbs らも是認しているが, 後記のようにこの説明には疑問がある。今川⁴⁾ は主反応として Foerster の速度式を認め, k_F 増加の原因を Cl^- の参与する副反応に求めた (反応進行につれ Cl^- を生ずるので, $[\text{Cl}^-]$ が増し, したがって Cl^- の副反応を増し, そのため見かけ上 k_F が増すとした)。著者らは Foerster の反応に準ずるものを主反応と考えるが, その機構を深く検討することにより $-\text{d}[\text{ClO}^-]/\text{dt} = ac^2[\text{ClO}^-]/(1+b[\text{ClO}^-])$ なる式を得た。ただし, a, b は定数で, c は分析で得た“遊離次亜塩素酸”濃度で反応進行中一定と見てよく, 実際は $[\text{HClO}]$ にほとんど等しい。この式は $1 \gg b[\text{ClO}^-]$ の時は (3) に帰着するが, ある濃度範囲では $[\text{ClO}^-]$ についての 0.85 次式がよい近似を与えた。なお μ を液の塩類総濃度として, $[\text{ClO}^-] = 0$ に対応する k_F を k と記せば $k = 4.8 \cdot 10^{12} (1 + 0.28 \mu) \exp(-16.7 \cdot 10^3/RT)$, $k_{0.85} = 2.2 \cdot 10^{12} (1 + 0.27 \mu) \exp(-16.7 \cdot 10^3/RT)$ なる関係を得た。この報告は改めて行なった実験の結果や上記の速度式に至った考察等についてである (濃度の単位は mol/l , 時間の単位は min とする)。

2 実 験

前記のように (3) がほぼ成立するが k_F が時とともに若干変わることはすでに多くの人の認めるところだが, なお念のため改めて若干の実験を行なった。次亜塩素酸ナトリウム水溶液は特級

*1 Tatsuo YOKOYAMA, Osamu TAKAYASU 富山大学工学部：高岡市中川園町。

1) F. Foerster, *J. Prakt. Chem.*, 63, 141 (1901).

2) J. Sand, *Z. Physik. Chem.*, 50, 465 (1905).

3) N. V. S. Knibbs, H. Palfreeman, *Trans. Faraday Soc.*, 16, 406 (1920).

4) 今川 博, 電気化学, 21, 520 (昭和 28)。

図1 反応器

1: 温度計, 2: ピペット差込口, 3: 定温水槽, 4: 希塩酸 25 ml,
5: 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 200 ml

塩化ナトリウム水溶液を白金電極を用いて低温で電解して製した。このときの塩化ナトリウム濃度は 4.56, 3.04, 1.52, 0.76 (mol/l) の4種とした。かくして得られた塩化ナトリウムを含む次亜塩素酸ナトリウム水溶液 200 ml と所定濃度の塩酸 25 ml を図1に示される反応器に別々にとり、定温水槽により所定温度に達してから混合し、所定時間ごとにピペットで取り出し遊離次亜塩素酸、次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩、塩素酸塩の濃度を測定した。温度は 50, 40, 30, 25°C とした。分析法は次のとおりである。

次亜塩素酸: 過酸化水素法によった。今川⁵⁾によれば、過酸化水素法も他の二法も満足すべき一致を示した。

次亜塩素酸塩: 最初は 0.1 N 亜ヒ酸 (炭酸水素ナトリウムを含む) の過剰中に反応液を加え、未変化の亜ヒ酸を 0.1 N ヨウ素で滴定し、この値から次亜塩素酸を差し引いて残りを次亜塩素酸塩とした⁶⁾。しかし次記のとおりであったので、後には次記チオ硫酸塩法によった。

亜塩素酸塩: 約 2 N カセイソーダ 20 ml 中に反応液をとり、ヨウ化カリウムを加えた後氷酢酸を加え遊離ヨウ素を 0.1 N チオ硫酸ナトリウムで滴定した。この値から次亜塩素酸、次亜塩素酸塩を差し引いた残りを亜塩素酸塩濃度としたが、これは最初数回の実験で 0、すなわち亜塩素酸塩は存在せぬと認められた。

塩素酸塩: 硫酸第一鉄法で次亜塩素酸、次亜塩素酸塩、塩素酸塩の含量を求め、これから前2者を差し引いて塩素酸塩を求めたが、全酸化力は反応中不変で、活性酸素の損失なく塩素酸塩の生じていることが判明した。それで後には次亜塩素酸と次亜塩素酸塩の濃度を測るに止めた。

3 実験結果と考察

従来いわれているように次亜塩素酸濃度の分析値は反応進行中一定と見てよかった。一例を $[\text{ClO}^-]$ の減少状況とともに図2に示す。反応速度が次亜塩素酸濃度の2乗に比例することは、塩化ナトリウム水溶液の電解時間と塩酸の濃度とを変えることによって、次亜塩素酸塩の初濃度を一定とし次亜塩素酸の濃度のみを変えた反応の初速度から確かめられた。また塩素酸塩については、塩化ナトリウムの一部を塩素酸ナトリウムで置き換え、塩類総濃

図2 次亜塩素酸および次亜塩素酸塩の減少状況
(反応温度 50°C, $\mu=4.56$)

度を一定にして初速度を測定したが、これの影響は認められなかった。

つぎに、実験結果に(3)を適用して k_F を求めて見ると図3のように反応進行に伴う $[\text{ClO}^-]$ の減少につれ増大して一定値 k に近づくと見受けられる ($[\text{ClO}^-]$ がはなはだ小になると分析操

図3 Foerster の速度定数 k_F と次亜塩素酸塩濃度との関係
(反応温度 40°C, $\mu=4.56$, $c=0.0362$)

図4 速度定数 k と温度との関係
(上から順に $\mu=4.56, 3.04, 1.52, 0.76$)

5) 今川 博, 電気化学, 20, 25 (昭和 27).

6) A. Ianu, G. Teodorescu, S. Lica, Chem. Abst., 56, 6659 e (1962).

図 5 速度定数 k と塩類総濃度 μ との関係

(上から順に反応温度 50, 40, 30, 25°C)

作時の塩素逸散の影響やありうる副反応の影響等の増大が考えられるが、理想的な状況が $[\text{ClO}^-]=0$ まで続くものとして、 $[\text{ClO}^-]$ が大体 0.05 あるいはそれよりすこし小さな程度までの値を延長した。この $[\text{ClO}^-]=0$ に対応すると見受けられる k を反応温度と塩類総濃度 μ を変えて求めて図 4, 5 を得た。 μ (一つの反応中是不変) はその大部分は塩化ナトリウム濃度であり、その大小は電解前の塩化ナトリウムの濃度による。図 4 は Arrhenius plot でこれから μ に無関係に活性化エネルギー 16.7 kcal/mol と計算された。また図 5 は k と μ の関係を示す。これらより

$$k = 4.8_5 \cdot 10^{12} (1 + 0.28 \mu) \exp(-16.7 \cdot 10^3 / RT) \quad (4)$$

を得た。この式はイオンと中性分子がある種の活性錯合体を経て反応する場合の一般式と一致している。

一方、初速度から微分法で $[\text{ClO}^-]$ の次数を求めて見た。ただし $[\text{ClO}^-]_0 < 0.2 \text{ mol/l}$ で、かつ $[\text{ClO}^-]_0 > C$ の場合である。ここに $[\text{ClO}^-]_0$ は ClO^- の初濃度である。その結果は μ に無関係に ClO^- について 0.85 次と測定された。すなわち

$$-d[\text{ClO}^-]/dt = k_{0.85} c^2 [\text{ClO}^-]^{0.85} \quad (5)$$

積分して

$$[\text{ClO}^-]^{0.15} = -0.15 c^2 k_{0.85} t + [\text{ClO}^-]_0^{0.15} \quad (5')$$

$[\text{ClO}^-]^{0.15}$ と t (min) を描くと図 6 に代表される直線が得られ、その傾きから $k_{0.85}$ が得られた。その結果図 4, 5 と同様の関係図 7, 8 が得られ、式 (6) が得られた。

$$k_{0.85} = 2.2_3 \cdot 10^{12} (1 + 0.27 \mu) \exp(-16.7 \cdot 10^3 / RT) \quad (6)$$

以上のようにこの濃度範囲では ClO^- につき 0.85 次の式が適合したが、0.85 次の式を与えるような機構は考えることができなかった。そこで後記のように考えたのである。

図 6 $[\text{ClO}^-]^{0.15}$ の変化(反応温度 30°C, $\mu=4.56$, $c=0.0329$) 図 7 速度定数 $k_{0.85}$ と温度との関係(上から順に $\mu=4.56, 3.04, 1.52, 0.76$) 図 8 速度定数 $k_{0.85}$ と塩類総濃度 μ との関係

(上から順に反応温度 50, 40, 30, 25°C)

さて、(3) の k_F が時とともに変わる原因は、次亜塩素酸塩濃度減少に伴う解離の進行にあると Foerster をはじめその後の Sand や Knibbs らも考えたと思受けられる。しかし次亜塩素酸塩が部分解離をするものと仮定してもこの説にはつぎのような疑問がある。部分解離をするものとするれば、分析で得られた値は $[\text{NaClO}] + [\text{ClO}^-]$ である。いま

$$[\text{NaClO}] + [\text{ClO}^-] = x \quad (7)$$

とし、解離度を α とすれば

$$[\text{ClO}^-] = \alpha x \quad (8)$$

である。本反応で“活性”(Foerster の言葉)なのは ClO^- だが、(3) で $[\text{ClO}^-]$ と書いてあるのは実は x であるのだから真の $[\text{ClO}^-]$ たる αx を用いた

$$-d[\text{ClO}^-]/dt = k' c^2 \alpha x \quad (9)$$

の k' が真の定数ということになり (3) の k_F は

$$k_F = \alpha k' \quad (10)$$

ということになる。しかるに反応進行により x が減れば α が増すので k_F は増し k' に近づく。ちょっと考えると以上のような^{*2}。しかし、反応の進行により x が減るのは当然だが、このと

き α が増すかどうかは疑問である。いま、次亜塩素酸ナトリウムの解離定数を K (ただし K 中には活量係数を含ませるものとす) とすれば

$$[\text{Na}^+][\text{ClO}^-] = K[\text{NaClO}] \quad (11)$$

であり、(11) と (7) と (8) とから

$$\alpha = K/([\text{Na}^+] + K) \quad (12)$$

となる。反応が進んでも μ は変わらない (塩が皆全解離をしているとすればイオン強度不変) ので、活量係数の変化を無視すれば α が大になるためには $[\text{Na}^+]$ が小にならねばならぬ。反応進行につれ $[\text{NaClO}]$ は減り NaClO から Na^+ が生ずるが、それ以上の Na^+ が不解離の NaCl とか NaClO_3 とかになっていくことでもあれば $[\text{Na}^+]$ は減ることになるが、そのようなことは考えにくい (もし $[\text{Na}^+]$ が時とともに増すとすれば (10) の k_F は時の経過につれ減ることになる。塩は皆常に全解離しているものとすれば k_F は時が経っても不変ということになるが、次のように考えると全解離をしていても Foerster 式にしたがって求めた速度定数は時とともに変わることになる)。

著者らは Foerster の反応に準ずるものを主反応と考えるが、この反応自体をさらに検討して次のように考えた。

まず、次の素反応を考える。

ただし $k_1 \sim k_5$ は各素反応の速度定数である。

上式を考えたのは、(2) では 3 分子反応で、一般に 3 分子反応は起こりにくいからである。なお、 $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ (この記号は単に HClO が 2 個結合したものを示すだけの意味に用いた) は前人*³ も考えたところである。(13)~(15) より

$$\begin{aligned} d[\text{H}^+]/dt = & -k_1[\text{ClO}^-][\text{H}^+] + k_2[\text{HClO}] \\ & + 2k_5[\text{ClO}^-][\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2] \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} d[\text{HClO}]/dt = & k_1[\text{ClO}^-][\text{H}^+] - k_2[\text{HClO}] \\ & - 2k_3[\text{HClO}]^2 + 2k_4[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2] \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} d[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2]/dt = & k_3[\text{HClO}]^2 - k_4[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2] \\ & - k_5[\text{ClO}^-][\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2] \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} d[\text{ClO}^-]/dt = & -k_1[\text{ClO}^-][\text{H}^+] + k_2[\text{HClO}] \\ & - k_5[\text{ClO}^-][\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2] \end{aligned} \quad (19)$$

を得る。(16) と (19) とから

$$d[\text{ClO}^-]/dt = d[\text{H}^+]/dt - 3k_5[\text{ClO}^-][\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2] \quad (20)$$

(16), (17), (18) より

$$d[\text{H}^+]/dt = -d([\text{HClO}] + 2[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2])/dt \quad (21)$$

を得る。

実験によれば「次亜塩素酸」の分析濃度は時間により変わらな

かった。この分析濃度を c と記せば $c = [\text{HClO}] + 2[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2]$ と見てよい。それで

$$d([\text{HClO}] + 2[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2])/dt = 0 \quad (22)$$

とおけば

$$d[\text{H}^+]/dt = 0 \quad (23)$$

となるので (20) より

$$d[\text{ClO}^-]/dt = -3k_5[\text{ClO}^-][\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2] \quad (24)$$

を得る。

(22)~(24) の等号は、厳密には $\approx$ (ほぼ等しいという記号) で置き換えられるべきである。例えば $[\text{H}^+]$ は厳密には時とともに増すのだが、その増加速度は $[\text{ClO}^-]$ の減少速度に比すれば遙かに小で無視できるのである。このことは次亜塩素酸の解離定数や著者らの行なった pH メーターを用いての実測からもいえる。実測によれば $d[\text{H}^+]/dt$ は $10^{-10} (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ の程度であり、 $d[\text{ClO}^-]/dt$ は 10^{-3} の程度であった。なお (24) は $[\text{ClO}^-]$ の減少速度が ClO_3^- の生成速度の 3 倍ということを示している。

さていま、よく用いられる手法にしたがって

$$d[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2]/dt = 0 \quad (25)$$

と仮定すると、(18) より

$$[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2] = k_3[\text{HClO}]^2/(k_4 + k_5[\text{ClO}^-]) \quad (26)$$

を得、(24) と (26) より

$$d[\text{ClO}^-]/dt = -3k_3k_5[\text{HClO}]^2[\text{ClO}^-]/(k_4 + k_5[\text{ClO}^-]) \quad (27)$$

を得る。

次に、 $[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2]$ はきわめて小で $[\text{HClO}]$ に比して無視できるとすると (この仮定は (25) の仮定と照応する) $c = [\text{HClO}]$ となるので*⁴、(27) より

$$-d[\text{ClO}^-]/dt = ac^2[\text{ClO}^-]/(1 + b[\text{ClO}^-]) \quad (28)$$

ただし $a = 3k_3k_5/k_4$ 、 $b = k_5/k_4$ を得る。これが著者らの得た新速度式である。

なお、(25) の代りに (14) が平衡に達しているとして

$$[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2] = K'[\text{HClO}]^2 \quad (29)$$

としてこれを (24) に入れば

$$d[\text{ClO}^-]/dt = -3k_5K'[\text{HClO}]^2[\text{ClO}^-] \quad (30)$$

となり、ここで $[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2] \ll [\text{HClO}]$ と仮定すれば

$$-d[\text{ClO}^-]/dt = k''c^2[\text{ClO}^-] \quad (31)$$

すなわち Foerster の式を得る。しかし、 $k_3[\text{HClO}]^2 = k_4[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2]$ とすると (18) より

$$d[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2]/dt = -k_5[\text{ClO}^-][\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2] \quad (32)$$

すなわち $[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2]$ は ClO_3^- の生成と等しい速度で減ることになる。しかるに前記のように $-d([\text{HClO}] + 2[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2])/dt = d[\text{H}^+]/dt \approx 0$ だから、 $[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2]$ が大な速度で減れば $[\text{HClO}]$ は増さねばならぬ。これは $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ と HClO の間に平衡が成立しているという仮定と反する。ゆえにこの場合平衡が成立していると仮定して Foerster の速度式を導き出すのは一般には無理だといえる。ただし (28) も、 $b[\text{ClO}^-] \ll 1$ の時は Foerster の式に帰着する ($[\text{ClO}^-]$ が十分小ならば (32) から $d[\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2]/dt \approx 0$ となる)。

(28) の a 、 b については次のとおりである。(28) を積分すると、 ClO^- の初濃度を $[\text{ClO}^-]_0$ と記して、

*2 Foerster その他の求めた速度定数は (3) の k_F を定数として積分した式から求めたもので、 $(\ln [\text{ClO}^-]_0 - \ln [\text{ClO}^-])/c^2t$ であるが、(10) の k_F が一定値に近づけばこれも一定値に近づくことになる。

*3 A. Skrabal, Z. Elektrochem., 40, 232 (1934) は X をハロゲンとして $\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_2$ を考え、今川 (前出 4) も Skrabal 同様 $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ を採用している。なお J. J. Weiss, Z. Anorg. Allgem. Chem., 192, 97 (1930) は $(\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O})$ を考えている。($\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) の組成は $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ である。

*4 S. Goldschmidt, Ber., 52, 753 (1919) によれば、 $2\text{HClO} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ の平衡あり、 $c_{\text{Cl}_2\text{O}}/c_{\text{HClO}}^2 = 9.6 \cdot 10^{-4} (0^\circ\text{C})$ である。

図 9 定数 b について反応温度 30℃, $\mu=4.56$ ● : $c=0.0329$, $[\text{ClO}^-]_0=0.17$ 勾配から $b=3.0$ ○ : $c=0.0344$, $[\text{ClO}^-]_0=0.34$ 勾配から $b=3.0$ 図 10 定数 a について反応温度 30℃, $\mu=4.56$ ● : $c=0.0329$, $[\text{ClO}^-]_0=0.17$ 勾配から $ac^2=9.04 \cdot 10^{-3}$ ○ : $c=0.0344$, $[\text{ClO}^-]_0=0.36$ 勾配から $ac^2=1.02 \cdot 10^{-2}$

$$\ln [\text{ClO}^-] + b[\text{ClO}^-] = -ac^2t + \ln [\text{ClO}^-]_0 + b[\text{ClO}^-]_0 \quad (33)$$

$$(\ln [\text{ClO}^-]_0 - \ln [\text{ClO}^-])/t = -b([\text{ClO}^-]_0 - [\text{ClO}^-])/t + ac^2 \quad (34)$$

が得られる。(34) をプロットすると図 9 のように直線になり、その傾きから b が得られ、(33) をプロットすると図 10 のような直線となりその傾きから a が得られる。

図 11 に著者らの実験結果に ClO^- について 0.85 次の式、(28) 式を当てはめた結果を示す。図のように (28) 式は広い範囲にわたって当てはまる。

さらに (28) が今川の実験⁴⁾に適合するかどうかを調べて見たところ、大体適合すると見てもよくはないかと思われた(今川の報告には Foerster の式による速度定数が反応進行による液組成の変化とともにいかに増すかが示されている)。Foerster の速度定数 k_F は従来、 k_F を定数として積分した式

$$k_F = \ln ([\text{ClO}^-]_0 / [\text{ClO}^-]) / c^2 t \quad (35)$$

図 11 反応速度と次亜塩素酸塩濃度との関係

反応温度 30℃, $\mu=4.56$, $c=0.0344$, $[\text{ClO}^-]_0=0.36$ — : (28) 式による計算値 $ac^2=1.02 \cdot 10^{-2}$, $b=3.0$ --- : (5) 式による計算値 $k_{0.85}=4.48$

○ : 実測値

反応温度 30℃, $\mu=4.56$, $c=0.0329$, $[\text{ClO}^-]_0=0.17$ — : (28) 式による計算値 $ac^2=9.04 \cdot 10^{-3}$, $b=3.0$ --- : (5) 式による計算値 $k_{0.85}=4.48$

● : 実測値

により求められている。ゆえに (28) が真の速度式なら a , b が定数で k_F は定数でなく、(34) と (35) とから

$$k_F = -b([\text{ClO}^-]_0 - [\text{ClO}^-]) / c^2 t + a \quad (36)$$

なる関係があることになるが、今川⁴⁾の原報では

$$2([\text{ClO}^-]_0 - [\text{ClO}^-]) / 3 \triangleq \Delta \text{Cl}^- \quad (37)$$

と置いた ΔCl^- と k_F の関係が示されているのでこれを用い、また a , b を $k_3 \sim k_5$ で表わせば結局

$$k_F = -3 k_5 \Delta \text{Cl}^- / 2 k_4 c^2 t + 3 k_3 k_5 / k_4 \quad (38)$$

となる。すなわち k_F と $\Delta \text{Cl}^- / c^2 t$ とは直線関係があり、 c を変えて行なった今川⁴⁾の諸実験結果は 1 本の直線の上に落ちるということになる(微分式のまま比較すると

$$1/k_F = [\text{ClO}^-] / 3 k_3 + k_4 / 3 k_3 k_5 \quad (39)$$

なる関係が得られ、 $1/k_F$ と $[\text{ClO}^-]$ が直線関係にあることになるが、今川⁴⁾の計算は“1 次反応の一般式に従って”計算したとあり、従来の例にならぬおそらく積分した式によったものであろうと思ひ上のようにした)。

図 12 今川の実験における k_F と $\Delta \text{Cl}^- / c^2 t$ の関係

● : No.1, ○ : No.2, ■ : No.3, ▲ : No.4, □ : No.5

上のようになるかどうかを図 12 に示す。“次亜塩素酸濃度”は No. 1 は 1.98, No. 2 は 1.17, No. 3 は 3.56, No. 4 は 4.83, No. 5 は 2.64 (単位 10^{-2} mol/l) であるが、図に見られるように No. 1, No. 3, No. 4 の三者はほぼ同一直線上に乗るべきものと見てよいであろう。No. 2 はほぼ直線と見てよからうが、その位置は上記直線と異なる。しかし、今、上記 No. 2 の数字の 1.17 が例えば 1.47 の誤りであったと仮定してみると、No. 2 の点の位置は降って No. 1, No. 3, No. 4 の点群の中に入ってくる。このような仮定はもちろんみだりにすべきものではないが、5 種の実験中少なくとも 3 種まで同一直線上に乗るべきものと見られるということは (もし万々一上記のような誤りがあったものとすれば 4 種まで大体同一直線上に乗るべきものと見られる) (28) を支持するものと見てよいのではなからうか。

なおつけ加えれば、 $b[\text{ClO}^-] \ll 1$ ならば (28) は Foerster 式に帰着しその速度定数は

$$k_F = a = 3 k_3 k_5 / k_4 \quad (40)$$

となる。しかるに $k_3 \sim k_5$ の中、 k_5 はイオンと中性分子の反応速度定数でイオン強度の影響を受けるはずである。したがって前に示された k_F に対する μ の影響は k_5 に及んだ μ の影響と解される。また ClO^- につき 0.85 次の式については、(28) と (5) より

$$k_{0.85} = a [\text{ClO}^-]^{0.15} / (1 + b [\text{ClO}^-]) \\ = 3 k_3 k_5 [\text{ClO}^-]^{0.15} / (k_4 + k_5 [\text{ClO}^-]) \quad (41)$$

を得る。ある $[\text{ClO}^-]$ 範囲で $k_{0.85}$ が一定と見なし得るのは、その範囲では $[\text{ClO}^-]$ の変化に伴う分子の変化を分母の変化が打ち消すという訳 (μ を与えられた場合) だが、 μ が変わった場合その影響が分母においては無視でき、分子の k_5 への影響が現われたのが $k_{0.85}$ に対する μ の影響と解される。

(1966 年 10 月、電気化学協会北陸支部秋季大会講演)

酸化チタンの中の遷移金属イオン (Fe^{3+} , Co^{2+}) のエネルギー準位

(昭和 42 年 5 月 1 日 受理)

飯田 武揚・野崎 弘^{*1}

酸化チタン (ルチル型) の中の Fe^{3+} と Co^{2+} のエネルギー準位を光電導性と光電導性の赤外 quenching のスペクトルから求めた。光学吸収では 77°K においても明らかなピークが観測されなかったが、77°K と 300°K における光電導性のスペクトルの測定から、 Fe^{3+} のピークは 630 mμ (1.98 eV) で、 Co^{2+} のそれは 540 mμ (2.30 eV) にあらわれた。この Fe^{3+} の励起スペクトルは Fe の濃度を 0.006 mol% から 0.02 mol% に増加させることによって強められる。さらに、これらの事実は Fe^{3+} や Co^{2+} の中にトラップ化されている正孔による光電導性の赤外 quenching のスペクトルの測定によって確かめられた。光電導性の quenching band は Fe^{3+} は 1.23 μ (1.01 eV), Co^{2+} の場合は 1.75 μ (0.72 eV) にそれぞれあらわれた。そこで Fe^{3+} のエネルギーレベルは伝導帯の底から 1.98 eV, 価電子帯の頂上から 1.01 eV, Co^{2+} のエネルギーレベルは伝導帯の底から 2.30 eV, 価電子帯の頂上から 0.72 eV にあると決定される。光電導性のスペクトル、赤外 quenching や temperature quenching の結果から酸化チタンの結晶の中には Ti と O_2 の化学量論比からのずれによるかなりの量の格子欠陥が存在していることがわかった。

1 緒 言

酸化チタンの中に種々の金属酸化物をドーピングすると酸化チタンの光に対する感度が向上したり、着色したり、種々の物性が変わってくる。不純物の中でも遷移金属元素をドーピングすると一般に酸化チタンを着色し、光電導性が著しく減少する。これはこれらの遷移金属が酸化チタンの中でイオンになっており、これが禁制帯の深い位置にレベルをもち、電子の Fermi level と正孔の Demarcation level²⁾ の間にあって、光によって生じた電子-正孔対の再結合中心として働くと考えられる。ところがドーピングした酸化チタンの電気伝導性については Johnson³⁾, Haufler⁴⁾ や Grunewald⁵⁾ により調べられているが、ドーピングした酸化チタンの光電導性や不純物のエネルギー準位はまったく調べられていない。

この報告では著者らは酸化チタンの遷移金属イオン、特に Fe と Co イオンについて光学的物性から、これらのエネルギー準位と光電導性に与える影響を研究した。酸化チタンの中で鉄イオンは ESR の結果から、 Ti^{4+} の格子点を占め、+3 価として入っていることがわかっている⁶⁾。コバルトイオンも酸化チタンの中で Ti^{4+} の格子点を占め、+2 価として入っていることがわかっている⁷⁾。そこで著者らはベルヌーイ法で得られる単結晶にコバルトや鉄をドーピングして、光学吸収、光電導のスペクトルや赤外 quenching の方法をもちいて、これらのイオンのエネルギー準位を決定しようと試みた。

2 実験方法

アンモニウム・チタニル・サルフェートに鉄やコバルトの硫酸塩をドーピングして焼成した酸化チタンを原料として酸水素炎中においてベルヌーイ法により作成されたルチル単結晶 boule を成長方向に垂直に切断して、底面の dopants の濃度分布を X 線マイクロアナライザーで調べた。不純物は boule の外周部や頭部に偏折する傾向があり、このような不純物が偏折している部分はとりざ

*1 Takeaki IIDA, Hiroshi NOZAKI 東京大学生産技術研究所：東京都港区六本木。

- 1) 飯田, 野崎, 工化, 70, 1285 (1967).
- 2) R. H. Bube, Photoconductivity of Solids, John Wiley & Sons, Inc., New York (1960).
- 3) G. H. Johnson J. Am. Ceram. Soc., 36, 97 (1953).
- 4) K. Haufler, et al., Z. Elektrochem., 56, 937 (1952).
- 5) H. Grunewald, Ann. Physik, 14, 121 (1954).

6) D. L. Carter, A. Okaya, Phys. Rev., 118, 1485 (1960).

7) E. Yamaka, R. G. Barners, Phys. Rev., 125, 1568 (1962).