

# 琉球大学学術リポジトリ

## 重クロム酸カリ水溶液に於ける解離度測定について： 熱力学的諸量の分光化学的研究（第1報）

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 琉球大学文理学部 公開日: 2011-11-09 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 当馬, 嗣徳, 石川, 順正, Toma, Shitoku, Ishikawa, Junsei メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/22067">http://hdl.handle.net/20.500.12000/22067</a>

# 重クロム酸カリ水溶液に於ける

## 解離度測定について

熱力学的諸量の分光化学的研究 (第1報)

当真嗣徳・石川順正

### Study on the degree of dissociation in Aqueous Solution of Potassium-bichromate

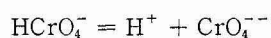
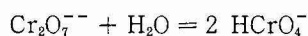
— Study on Stoichiometry in Thermodynamics by the method of Spectra —

(I)

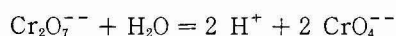
Shitoku Tôma and Junsei Ishikawa

#### Summary

Ultraviolet and visible absorption spectra were taken between 210 and 460 millimicrons in various pH solutions ( $6 \times 10^{-5}$  mole/liter) of Potassium bichromate.



Then, in alkaline solution we can consider the next reaction.



Hydrolysis on  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$  depends upon pH Concentration and Temperature.

When the curves calculated from the visible absorption spectra of potassium-bichromate, having a pH greater than 7.35 coincided, the solution was considered to be 100% dissociated.

From theoretical calculation, the solution is 100% dissociated at pH greater than 6.99.

Curves also coincided at pH blow 5.34, but in this case the solution was not dissociated.

#### 緒 言

吸収スペクトルより平衡恒数, エンタルピー変化量, エントロピー変化量等の熱力学的諸量を求める事は Benesi; Hildebrand<sup>1)</sup>, 長倉<sup>2)</sup>, 島<sup>3)</sup>. によつて研究されている. 筆者等はこれ等の方法で重クロム酸カリが pH 変化によつてクロム酸カリに変る変化を考察した.

重クロム酸カリとその解離形は吸収領域が相当に重なるので Benesi; Hildebrand の方法

は、この場合、困難だと思われる。そこで島の方法の一部を用いて検討してみた。

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  がアルカリ性溶液中で加水解離をして  $\text{CrO}_4^{2-}$  になる際、完全解離するのに必要な pH 値に関し聊の結論が得られたので報告する。

## 実 験

### A. 用いた物質

#### 1. 重クロム酸カリ:

一級品を再結晶により精製して用いた。

#### 2. クロム酸カリ:

関東化学製特級品をそのまま用いた。

#### 3. 緩 衡 溶 液:

第二磷酸ナトリウム、くえん酸、で調製し、これ等は関東化学製特級品をそのまま用いた。

### B. 吸収スペクトルを測定する前にその液の pH を飯尾電機製ガラス電極 pH メーターで測定した。吸収測定は日立製 E P U-2A 型、分光光度計、で 1 cm, 石英セルを用いた。

測定温度は 17.5°C で気温そのままとし thermospacer は用いながつた。

### C. 操 作.

1. 精製した重クロム酸カリ 1.7653g を 100c.c. メスフラスコにとり蒸留水を加えて  $6 \times 10^{-2}$  mole/l の濃度を得、この 10c.c. を取り出し 100c.c. にうすめ、更にその 5c.c. をとり 500 c.c. にうすめて  $6 \times 10^{-5}$  mole/l の重クロム酸カリ水溶液を作つた。その液を 10c.c. 宛とり出しこれに 0.2c.c. 宛の 6 N. アンモニア水、6 N. 塩酸、緩衝液を加え pH 測定及び吸収測定を行つた。

2. 同様な操作で  $12 \times 10^{-5}$  mole/l のクロム酸カリ水溶液を作つた。但しこの場合はクロム酸カリを安定にするため pH 10.90 のアンモニア水を溶媒に用いた。

#### 3. 緩衝溶液の調製<sup>4)</sup>

0.2 モル  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  aq. 19.45c.c. と 0.1 モルくえん酸水溶液 0.55c.c. を混じて pH 8.0 の緩衝溶液を作つた。

同様にして次の如き処方 で pH 7.0 と pH 6.0 の緩衝溶液を作つた。

0.2 モル	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ aq.	16.47c.c.	12.63c.c.
0.1 モル	くえん酸水溶液	3.53c.c.	7.37c.c.
	pH	7.0	6.0

## 結 果 及 び 考 察

曲線 1 と 6 は岩崎等<sup>5)</sup> の測定曲線とよく一致している。岩崎等はこれを  $\text{SO}_4^{2-}$  の定量に利用せられたので Beer 則に対する検討を省いた。解離形が  $\text{CrO}_4^{2-}$  になつていることを確めるために曲線 7 を画く。極大吸収位置及び吸光度の一致は良好のようである。

曲線 4, 5 及び 6 は可視部に於てかなり一致するので pH 7.35 以上では完全解離が行われていると考えられる。

曲線 1 と 2 では pH が低いので  $\text{CrO}_4^{2-}$  は殆ど生成されないと思われる。

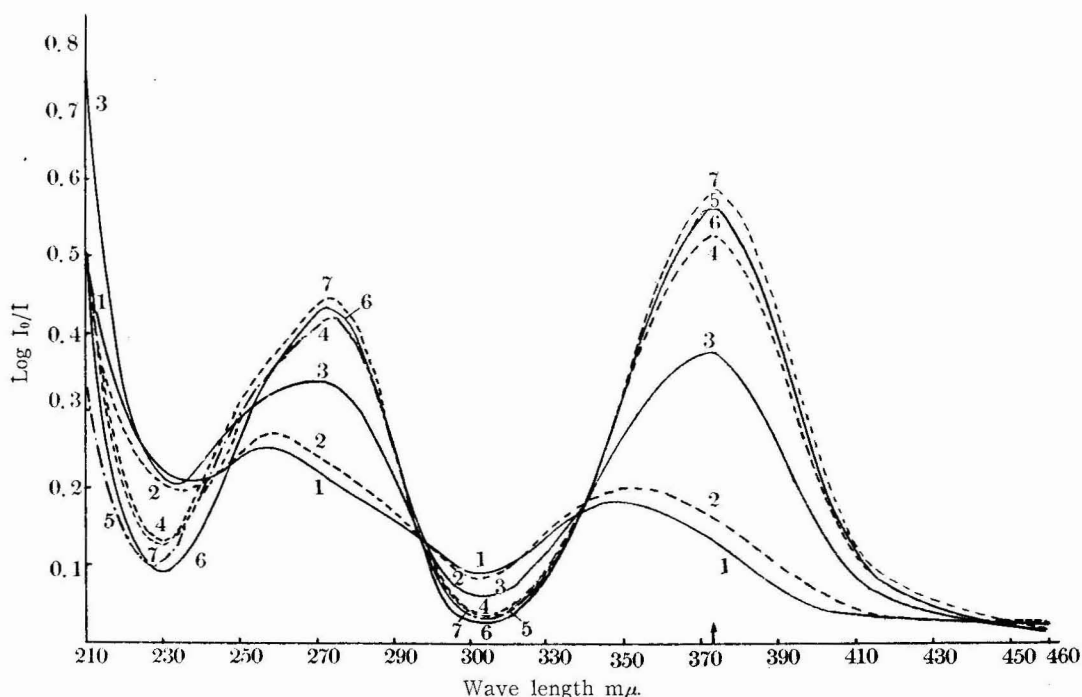
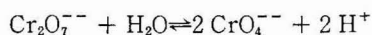


Fig. 1. The near ultraviolet and visible absorption measured at 17.5°C with the aqueous solution of Potassium bichromate and Potassium chromate in various pH.

Curve 1; $6 \times 10^{-5}$ mole/liter	$K_2Cr_2O_7$ aq. 10cc+6N. HCl aq. 0.2cc	pH= 1.12
Curve 2; $6 \times 10^{-5}$ mole/liter	$K_2Cr_2O_7$ aq.	pH= 5.34
Curve 3; $6 \times 10^{-5}$ mole/liter	$K_2Cr_2O_7$ aq. 10cc+Buff. Sol. 0.2cc	pH= 6.42
Curve 4; $6 \times 10^{-5}$ mole/liter	$K_2Cr_2O_7$ aq. 10cc+Buff. Sol. 0.2cc	pH= 7.35
Curve 5; $6 \times 10^{-5}$ mole/liter	$K_2Cr_2O_7$ aq. 10cc+Buff. Sol. 0.2cc	pH= 8.00
Curve 6; $6 \times 10^{-5}$ mole/liter	$K_2Cr_2O_7$ aq. 10cc+6N. $NH_4OH$ aq. 0.2cc	pH=11.35
Curve 7; $12 \times 10^{-5}$ mole/liter	$K_2CrO_4$ Sol. (Solvent; $NH_4OH$ aq.)	pH=10.78

完全解離が行われる pH 限界を次の如く計算した.



この反応の平衡恒数Kは,

$$K = \frac{[CrO_4^{--}]^2 [H^+]^2}{[Cr_2O_7^{--}]}$$

重クロム酸カリの初濃度をCとし解離度を $\alpha$ とすれば,

$$[Cr_2O_7^{--}] = C(1-\alpha)$$

$$[CrO_4^{--}] = 2C\alpha$$

$$\therefore K = \frac{(2C\alpha)^2 [H^+]^2}{C(1-\alpha)} = \frac{4C\alpha^2 [H^+]^2}{1-\alpha}$$

$$\therefore \frac{1}{[H^+]^2} = \frac{4C\alpha^2}{K(1-\alpha)}$$

$$\therefore 2pH = pK + \log \frac{4C\alpha^2}{1-\alpha}$$

$C = 6 \times 10^{-5}$  mole/l なる故

$$2\text{pH} = \text{pK} - 3.6198 + \log \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

この式に種々の  $\alpha$  値を代入して pH と pK の関係を調べた。

$\alpha = 0.999$  の時,  $2\text{pH} = \text{pK} - 0.6206$  と得られる。

故に pK が既知なら完全解離する時の pH の最低限界値が知られる。

25°C に於て  $\text{pK} = 14.6$  と与えられている。

$$\therefore \text{pH} = \frac{\text{pK}}{2} - 0.31 = 7.3 - 0.31 = 6.99$$

$\therefore$  pH が 6.99 以上では  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$  は殆ど完全に加水解離して、 $\text{CrO}_4^{--}$  を生成すると思われる。

筆者等の得た曲線 4, 5 及び 6 はよくこのことを示している。

100% 解離に於ける吸光度と Beer 則から平衡恒数を求めようとしたが失敗に終つた。

25°C に於ける pK の値は標準生成自由エネルギーの値<sup>6)</sup>より求めた。



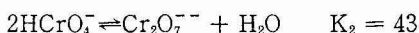
$$\therefore \Delta G^\circ = 19760 \text{ cal} = -RT \ln K \quad \therefore \text{pK} = 14.5 \text{ を得る。}$$

標準生成自由エネルギーの値について L. G. Hopler<sup>7)</sup>は次の値を報告している。



これ等は前に引用した値とよく一致している。

J. D. Neuss and W. Rieman<sup>8)</sup> は 25°C に於て次の二つの反応に対する平衡恒数を得ている。



J. Y. Tong and E. L. King<sup>9)</sup> は pH 3 以下の酸性溶液における測定から後者に対して 98 を得ている。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CrO}_4^{--}]}{[\text{HCrO}_4^-]} = 3.20 \times 10^{-7}$$

$$K_2 = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}]}{[\text{HCrO}_4^-]^2} = 43$$

$$\therefore \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}] \cdot (3.20 \times 10^{-7})^2}{[\text{H}^+]^2 [\text{CrO}_4^{--}]^2} = 43$$

$$\therefore \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{--}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}]} = K = \frac{(3.20 \times 10^{-7})^2}{43}$$

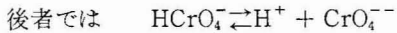
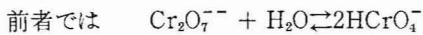
$$\therefore \text{pK} = -\log K = 14.623$$

これは標準生成自由エネルギーから求めた値とよく一致している。

W. C. D. Whetham<sup>10)</sup> は電気伝導度測定から重クロム酸イオンの加水解離について次の如く述べている。0°C に於て Ng 当量/l の水溶液の当量伝導度  $\lambda$  mho は次の如く測定された。

N:	0.00001	0.0001	0.001	0.01	0.1	0.2
$\lambda$ :	81.3	76.3	71.4	70.4	64.3	61.5

稀釈による当量伝導度の増加をみるに、濃度の高い側ではその増加は小さく、濃度の低い側ではその増加が大きい。従つて次の二つの電離機構が考えられる。



筆者等の実験では  $6 \times 10^{-5}$  mole/l の濃度であるため高 pH 領域では後者の平衡が保たれていると思われる。

図1の曲線3 (pH=6.42) では  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  が平衡を保つて混在<sup>1)</sup>すると思われる。

以上の議論を検証するために、 $2 \times 10^{-4}$  mole/l の重クロム酸カリ水溶液を調製し、分光光度計附属の thermospacer を用い  $25^\circ\text{C} \pm 0.3^\circ$  で吸収測定を行つて Fig. 2 の結果が得られた。

1cm ガラスセルを用いた。

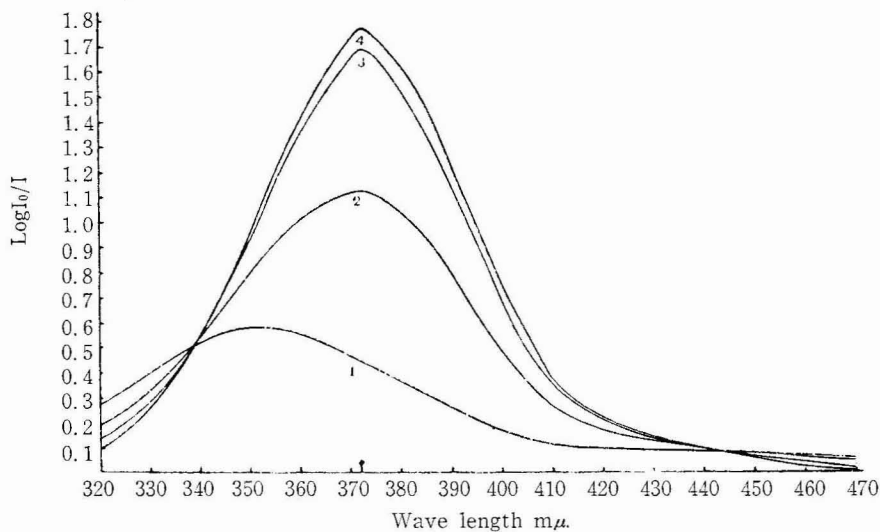


Fig. 2. The visible absorption measured at  $25^\circ\text{C}$  with the aqueous solution of potassium bichromate in various pH.

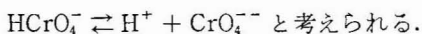
Curve 1;	$2 \times 10^{-4}$ mole/liter $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ aq. 10cc+distilled water	1cc	pH= 5.20
Curve 2;	$2 \times 10^{-4}$ mole/liter $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ aq. 10cc+Buff. sol.	1cc	pH= 6.39
Curve 3;	$2 \times 10^{-4}$ mole/liter $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ aq. 10cc+Buff. sol.	1cc	pH= 7.26
Curve 4;	$2 \times 10^{-4}$ mole/liter $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ aq. 10cc+6N. $\text{NH}_4\text{OH}$ aq.	1cc	pH=11.52

曲線3 (pH=7.26) と曲線4(pH=11.52)とは殆んど一致し、前述と同様な結果を示している。

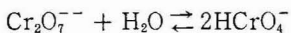
曲線1では非解離形の吸収を示し、曲線2 (pH=6.39) ではその中間的な位置を占める故、

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  が平衡を保つて混在すると思われる。

アルカリ性溶液に於ける平衡は、



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  の初濃度をCとすれば、



が完全解離して生ずる  $\text{HCrO}_4^-$  の濃度は  $2C$  である。

$\text{CrO}_4^{--}$  の生成率を  $\alpha$  とすれば,

$$[\text{HCrO}_4^-] = 2C(1-\alpha)$$

$$[\text{CrO}_4^{--}] = 2C\alpha$$

$$\therefore \text{平衡恒数 } K_1 \text{ は } K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CrO}_4^{--}]}{[\text{HCrO}_4^-]} = \frac{[\text{H}^+] \alpha}{1-\alpha}$$

$$\therefore \text{pH} = \text{p}K_1 + \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

pH は実測で知れる故若し  $\text{p}K_1$  が既知なら  $\alpha$  が求まる. pH = 11.52 で  $K_1 = 3.20 \times 10^{-7}$  とせば,

$$\text{p}K_1 = -\log K_1 = 6.4949$$

$$\therefore 11.52 = 6.4949 + \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

$$\therefore \alpha = \frac{1.06 \times 10^5}{1 + 1.06 \times 10^5} \div 1$$

$\therefore$  アルカリ性溶液では殆んど完全に  $\text{CrO}_4^{--}$  に解離していると思われる.

pH = 6.39 では吸収極大位置は高 pH の時と一致している故  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}] \rightleftharpoons 0$  と考えられる.

$$6.39 = 6.4949 + \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

$$\therefore \alpha = \frac{0.785}{1.785} = 0.44$$

$$[\text{CrO}_4^{--}] = 2C\alpha = 1.76 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = 2C(1-\alpha) = 4 \times 10^{-4} \times 0.56 = 2.24 \times 10^{-4} \text{ mole/l.}$$

## 文 献

- 1) H. A. Benesi and J. H. Hildebrand: J. Am. Chem. Soc. **71**, 2703 (1949)
- 2) S. Nagakura: J. Am. Chem. Soc. **80**, 520 (1958)
- 3) 島: 日. 化. 誌. **79**, 1037 (1958)
- 4) 鮫島: 物理化学実験法. p. 323
- 5) 岩崎・内海・萩野・樽谷・小沢: 日. 化. 誌. **79**, 32 (1958)
- 6) 水谷: 化学熱力学. p. 361.
- 7) L. G. Hopler.: J. Am. Chem. Soc. **80**, 6181 (1958)
- 8) J. D. Neuss and W. Rieman: J. Am. Chem. Soc. **56**, 2238 (1934)
- 9) J. Y. Tong and E. L. King: J. Am. Chem. Soc. **75**, 6180 (1953)
- 10) J. W. Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. vol. XI p. 334
- 11) 森元七: 新無機化学綱要. p. 575