

(2) 測定装置

光電比色計 (島津スペクトロニック 20)

比色セル (内径10.6mm)

(3) 方法

25mlのメスシリンダーを2本用意する。1本のメスシリンダーに、KMnO₄水溶液の必要量を取り、水を加えて全体積を25mlとする。もう1本のメスシリンダーに、0.1Mぎ酸4ml、K₂HPO₄溶液1ml (または、KH₂PO₄溶液1ml) を取り、水を加えて25mlとする。2本のメスシリンダーの液を100mlのビーカーで混合して反応させる。一定時間ごとに混合溶液を光電比色計のセルに移しとり、吸光度を測定する。波長は、MnO₄⁻の極大吸収波長530mμを用いる。

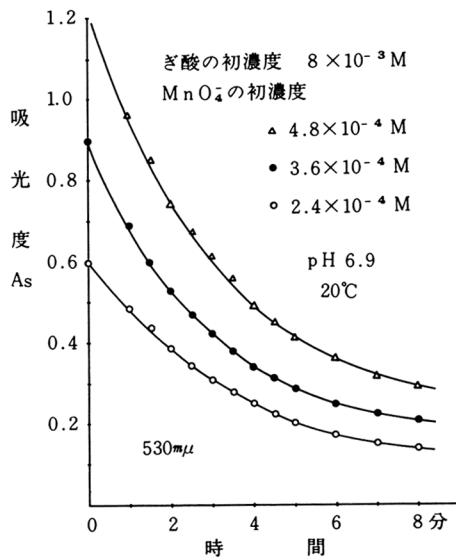
4. 測定結果

(1) K₂HPO₄溶液を添加した場合

pH値は6.9を保ち、MnO₄⁻の赤紫色は約5分で消失する。それ以後は透明なうすい色液となる。30秒ごとに測定した吸光度を図2に示す。

(注) 0分の値はぎ酸を加えないで測定する。

図2 pH 7で反応させたときの測定例



MnO₄⁻の検量線はベールの法則を満足するので、MnO₄⁻の濃度に換算することを省略し、log[MnO₄⁻]のかわりにlog Asをプロットすると、図3が得られる。

図3では、反応が始まってから5分後までの値は、平行な直線上に並ぶ。すなわち、この間は、MnO₄⁻の消失速度がMnO₄⁻の濃度に比例する(一次反応)ことを示す。(注次頁(5-3)式参照)

この反応を一次反応とみなして、直線のこうばいから速度定数を求めると表2のようになる。

図3 pH 7で反応させたときの変化

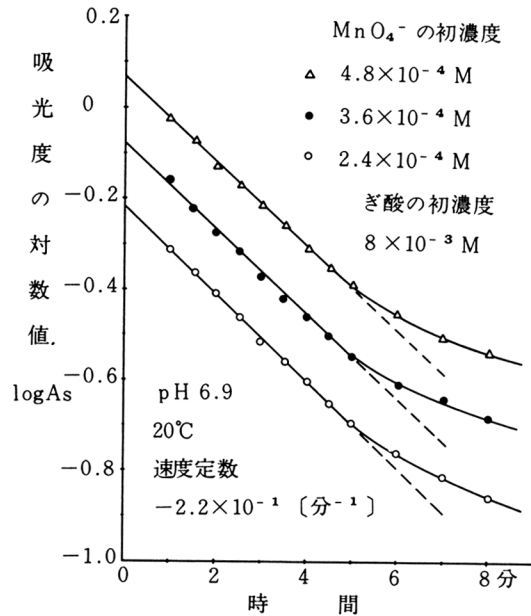


表2 速度定数 (pH 6.9, 20°C)

MnO ₄ ⁻ の初濃度	速度定数	単位: [分 ⁻¹]
4.8×10 ⁻⁴ M	(-0.48/5) × 2.303 = -2.2×10 ⁻¹	
3.6×10 ⁻⁴ M	(-0.47/5) × 2.303 = -2.2×10 ⁻¹	
2.4×10 ⁻⁴ M	(-0.48/5) × 2.303 = -2.2×10 ⁻¹	

(2) KH₂PO₄を添加した場合

pH 3.3の状態では反応が進む。溶液の色の変化は(1)の場合と同様であるが、反応の速さは1/5以下となる。吸光度の変化、吸光度の対数値をプロットすると、図4、図5になる。

図4 pH 3.3で反応させたときの測定例

