

ロダン加里と硝酸との反応について（予報）

平木洋三郎, 田村和子, 勝見昌子

The Reaction between Potassium Thiocyanate and Nitric Acid (A Preliminary Note)

YOZABURO HIRAKI, KAZUKO TAMURA, MASAKO KATUMI.

緒 言

さきに我々はロダン鉄の褪色過程を反応速度の立場から研究した論文¹⁾に於て、硝酸亜性水溶液に於ける褪色過程が塩酸亜性の場合と異り、特異な挙動を示す事を報告した。同様の現象は、Sandell の “Colorimetric Determination of Traces of Metals”²⁾にも、H. A. DANIEL, H. J. HARPER の研究として記載され、この特異な挙動は、硝酸とロダンイオンとの反応に起因するとしている。我々は上述の論文に於て、この反応には多分 Induction Period を伴うであろうという事を豫想した。この報告は第二鉄イオンの存在しない場合、ロダンイオンと硝酸とが如何なる反応過程を示すかを知るために行った研究に就て、現在迄に得た結果の概要である。

実験結果

1. Induction Period の存在

予想の如く、この反応は Induction Period を伴う事を知った。ロダンイオン濃度 0.5 N, 硝酸濃度 1.32 N の条件下に於て、反応温度と Induction Period との関係は次の如くである。

TABLE 1.

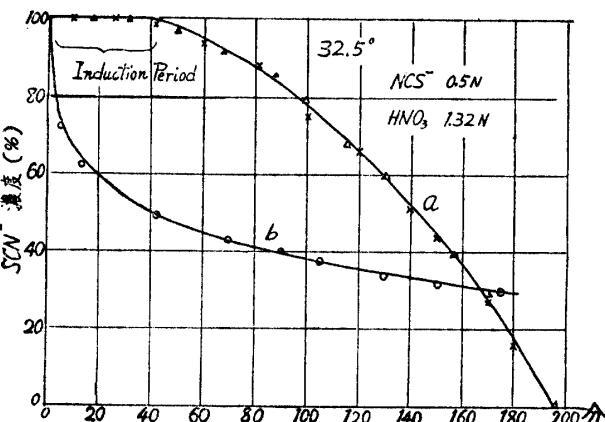
温度 °C	反応の Induction Period (分)
32.5	45~50
35	25~30
40	10~13
45	0~5
50	0

即ち、Induction Period は温度によって大きく影響を受け、特に 30° 以下では約 2 時間の Induction Period の後、突如として反応が起る。Induction Period の後に起る反応過程は、時間と共に反応速度は増大する。Fig. 1. a は 32.5° に於ける実験例を示したものである。

2. 光の影響の有無

この反応に対して、実験室内的光が関与しているか否

Fig. 1.



かの点について、32.5° に於て、NCS- 濃度 0.5 N, HNO₃ 1.32 N について、恒温槽ごと黒幕で包み、室内光を遮断して、反応過程を追跡した場合と、光を遮断しない場合との実験結果は全く一致する (Fig. 1. ×印)。少くとも室内の可視光線はこの反応に影響を及ぼさないものと考えられる。

3. 濃度比による Induction Period の影響

一定温度に於ても、NCS- と硝酸の濃度比によって Induction Period が変る。Table 2. に示したのは 45° に於ける実験結果である。

TABLE 2.

NCS- 濃度/硝酸濃度	Induction Period (分)	黄色沈殿
0.285	11	少量
0.190	8	無
0.076	3	無

4. 亜硝酸加里添加による反応過程の変化

硝酸水溶液に予め亜硝酸加里を少量加えた場合、反応の様相が著しく変る。Fig. 1. b 曲線は、温度、硝酸濃度、ロダン加里濃度は a の場合と同じであるが、0.067 モル/立の亜硝酸加里が予め加えられた場合の反応曲線である。この場合、Induction Period は全く無く、且反応過程も、普通の反応過程を示す曲線である。

反応が Induction Period を持つ点、並に反応曲線の形から、ロダン加里——硝酸の反応は、ある連鎖過程を含む反応の如く考えられるのであるが、今迄のデータのみからは未だ断定出来ず、今後の更に詳細なデータを得て、本反応に就て論ずる予定である。

文 獻

- 1) 平木、田村、勝見：西京大、報(理、家政) **1**, 19, (1952).
- 2) 2nd. Edition, p. 367,