

琉球大学学術リポジトリ

チオシアン酸鉄の生成について：
熱力学的諸量の分光化学的研究（第三報）

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学文理学部 公開日: 2011-11-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 当真, 嗣徳, Tōma, Shitoku メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/22351

チオシアン酸鉄の生成について

熱力学的諸量の分光化学的研究 (第三報)

当 真 嗣 徳

Study on the Formation of Ferric Thiocyanate.

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

(III)

Shitoku TŌMA

Summary

R. K. Gould and W. C. Vosburgh have shown that the only compound formed from ferric and thiocyanate ions is the ion FeCNS^{++} . This is formed by Job's method of continuous variations.

In the course of this work, according to the method of Benesi and Hildebrand, the equilibrium constant of the reaction has been measured as 5.34.

緒 言

R. K. Gould and W. C. Vosburgh¹⁾ は
 第二鉄イオンとチオシアン酸イオン
 第一鉄イオンと O-phenanthroline
 ニッケルイオンと Dithio-Oxalate ion
 銅イオンとアミノ酢酸イオン
 ニッケルイオンとアミノ酢酸イオン

の反応について反応物質及び生成物質の吸収を測定し Job の連続変化法で生成物質の組成決定を行った。

第二鉄イオンとチオシアン酸イオンの反応について実験してみた結果、両氏の結果と同じく 1:1 の化合がおこり。



この反応のみ行われていることは各波長について同一結果が得られることから確かめられる。亦この平衡恒数を H. A. Benesi and J. H. Hildebrand²⁾ の式から求めた。

実 験 及 び 考 察

実験法については R. K. Gould and W. C. Vosburgh による方法をそのまま用いて第二鉄イオン溶液として

0.02M 鉄明礬
 0.06M 硫酸
 0.06M 硫酸アンモニウム

の混合溶液を用いた。この溶液を調製するのに
 鉄明礬 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ を 1.9288 g
 硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を 0.7928 g
 6 規定硫酸 2C.C.

を混合し蒸留水を加えて 100 C.C. とした。

これをA液としよう。

チオン酸イオン溶液として。

0.02M チオン酸アンモニウム
 0.16M 硫酸アンモニウム

の混合溶液を用いた。この溶液を調製するのに
 チオン酸アンモニウム NH_4CNS 0.1522 g
 硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2.1142 g
 を混合し蒸留水を加えて 100 C.C. とした。

これをB液としよう。

Gould and Vosburgh は Job の連続変化法を適用するに副次反応を伴う場合でもその濃度を一定にしておけば、そのまま用いられるという理論を出した。これにより硫酸根の濃度をA液とB液に於て等しくなるようにしたものと思われる。

このA液とB液を種々の割合に混合しその吸収を $400\text{m}\mu$ から $600\text{m}\mu$ 迄 $10\text{m}\mu$ 間隔で測定した。液温 28°C である。

日立光電分光光度計 EPU 2 A 型。

硝子セル 1 cm 巾 を用いた。

A液 2 c.c. に水 8 c.c. を加え これを a 液とす。

B液 8 c.c. に水 2 c.c. を加え これを b 液とす。

A液 2 c.c. にB液 8 c.c. を加え これをC液とす。

これらの液の吸収を測定した結果 b 液

(チオン酸イオン)は全領域にわたって透明でその吸収は無視される。測定結果を第1表及び第1図に示す。

Table 1

Wavelength Solution	$\text{m}\mu$										
	400	410	420	430	440	450	460	470	480	490	500
a	0.2676	0.1397	0.0706	0.0555	0.0223	0.0177	0.0132	0.0044	0.0044	0.000	0
c	1.3010	1.4561	1.3979	1.6024	1.8349	1.8878	1.8349	1.6576	1.5528	1.3010	1.0969
Δ	1.0334	1.3164	1.3273	1.5469	1.8126	1.8701	1.8217	1.6532	1.5484	1.3010	1.0969
Wavelength Solution	$\text{m}\mu$										
	510	520	530	540	550	560	570	580	590	600	
a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
c	1.0000	0.8239	0.6576	0.5376	0.4202	0.3279	0.2441	0.1805	0.1367	0.1135	
Δ	1.0000	0.8239	0.6576	0.5376	0.4202	0.3279	0.2441	0.1805	0.1367	0.1135	

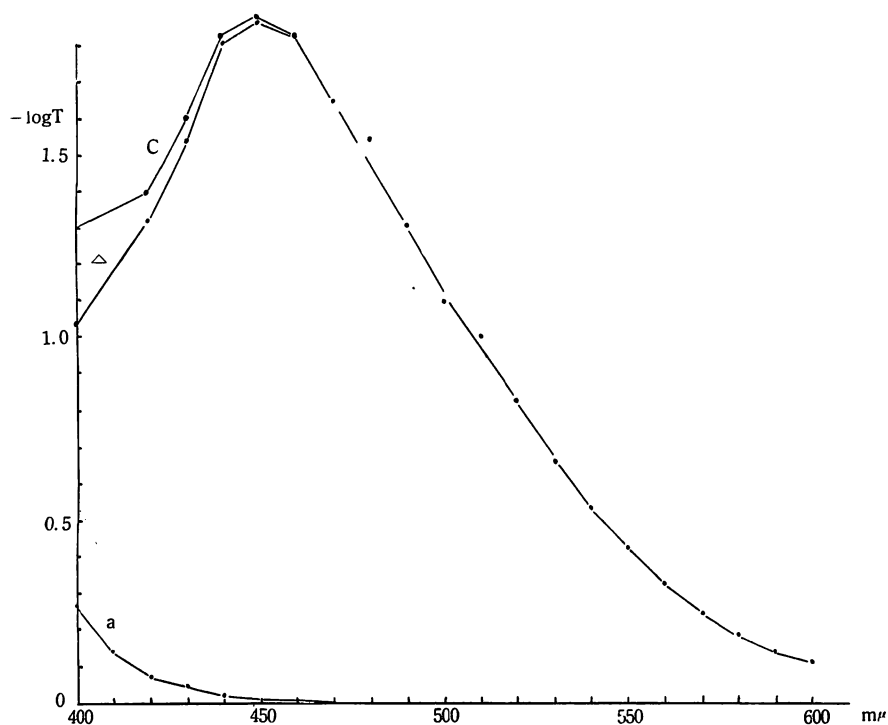


Fig. 1 Absorption spectra of the solutions.

C; containing Ferric Alum and Ammonium Thiocyanate in the ratios 1:4.

a; containing Ferric Alum with the same concentration as C.

△; difference of C and a.

The observed data are tabulated in Table 1.

吸収の山が450 mμ 附近にあり Gould and Vosburgh の測定結果と凡そ一致している。500 mμ より長波側に於ては a 液 (第二鉄イオン) も亦透明となるが反応生成物である。チオシアン酸鉄は可成りの吸収をもつことが知れる。

同様にして。

A 液 3 c.c. に B 液 7 c.c. を加えこれを d 液とす。

A 液 4 c.c. に B 液 6 c.c. を加えこれを e 液とす。

A 液 5 c.c. に B 液 5 c.c. を加えこれを f 液とす。

A 液 6 c.c. に B 液 4 c.c. を加えこれを g 液とす。

A 液 7 c.c. に B 液 3 c.c. を加えこれを h 液とす。

A 液 8 c.c. に B 液 2 c.c. を加えこれを i 液とす。

これらの液の吸収を500 mμ から600 mμ 迄の間に於て測定した。

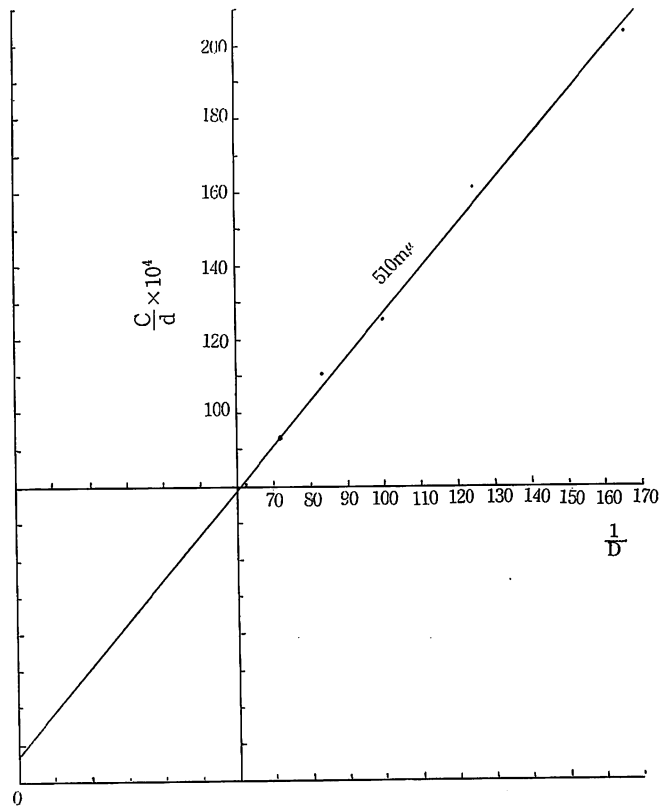
この領域に於ては第二鉄イオンもチオシアン酸イオンも共に透明でそれらの吸収は無視されるが反応生成物であるチオシアン酸鉄は可成りの吸収を示す。これらの結果を第2表に示す。

表2により各波長において f 液が最大吸収をもつ。Job の連続変化法により第二鉄イオンとチオシアン酸イオンは 1:1 で化合する事が知れる。 $Fe^{+++} + CNS^{-} \rightleftharpoons FeCNS^{++}$

Table 2

Wave length Solution	m μ										
	500	510	520	530	540	550	560	570	580	590	600
c	1.0969	1.0000	0.8239	0.6576	0.5376	0.4202	0.3279	0.2441	0.1805	0.1367	0.1135
d	1.5089	1.3010	1.0706	0.8794	0.6778	0.5376	0.4202	0.3468	0.2441	0.1818	0.1409
e	1.9218	1.4561	1.2218	1.0044	0.8097	0.6289	0.4881	0.3665	0.2882	0.2154	0.1624
f		1.6024	1.3468	1.0458	0.8182	0.6576	0.5017	0.3958	0.2840	0.2291	0.1739
g	1.6990	1.4949	1.2758	1.0315	0.8097	0.6289	0.4815	0.3925	0.2840	0.2182	0.1580
h	1.5528	1.3768	1.0862	0.8794	0.7033	0.5482	0.4318	0.3279	0.2676	0.1675	0.1487
i	1.2218	1.0458	0.8539	0.6990	0.5451	0.4342	0.3468	0.2573	0.2007	0.1580	0.1135

Fig. 2



これは Gould and Vosburgh の結果と一致してゐる。1:1の化合物をし、反応物質と生成物質の吸収領域が異なるものについては Benesi and Hildebrand の式により生成反応系に対する平衡恒数が求められる。

H. A. Benesi and J. H. Hildebrand の式によると

$$\frac{C}{d} = \frac{1}{KD\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon}$$

茲に

Cは Electron Acceptor として Fe^{+++} の初濃度.

Dは Electron Donor として CNS^- の初濃度.

dは生成した $FeCNS^{++}$ の吸光度.

ϵ はその分子吸光係数.

Kは平衡恒数である.

故に $\frac{C}{d}$ と $\frac{1}{D}$ は比例しその直線拘配からKが求められる.

例えばC液ではA液 2 c.c. にB液 8 c.c. を混合す. 茲にA液は 0.02 M の鉄明礬を含む. これ
が混合液では $\frac{2}{10}$ に希釈されて 0.004 M となる.

而して鉄明礬 $Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ の 1 モルから 2 原子量の第二鉄イオンを出すので
C液における第二鉄イオンの初濃度Cは 0.008M となる.

亦C液におけるチオン酸イオンの初濃度Dを求めるにB液ではチオン酸イオンの初
濃度 0.02 M を有しこれが $\frac{8}{10}$ に希釈され $D=0.016$ M となる.

510 $m\mu$ におけるC液の吸収 d は Table 2より 1.0000となる.

同様にして c d e f g h i の各液についての値を Table 3 に示す.

Table 3

Solution	c	d	$\frac{c}{d}$	D	$\frac{1}{D}$
c	0.008	1.0000	0.00800	0.016	62.5
d	0.012	1.3010	0.00922	0.014	71.4
e	0.016	1.4561	0.01098	0.012	83.3
f	0.020	1.6024	0.01248	0.010	100.0
g	0.024	1.4949	0.01605	0.008	125.0
h	0.028	1.3768	0.02033	0.006	166.7
i	0.032	1.0458	0.03060	0.004	250.0

Where, notations are;

C: The initial concentration of Fe^{+++} ,

D: The initial concentration of CNS^- ,

d: The extinction of the formed $FeCNS^{++}$ at 510 $m\mu$.

These data are plotted in Fig. 2.

Fig. 2 において

$$\frac{1}{D} \rightarrow 0 \text{ の縦座標より } \frac{1}{\epsilon} = 6.5 \times 10^{-4}$$

$$\text{拘配より } \frac{1}{K\epsilon} = \frac{(175-80) \times 10^{-4}}{140-61.0}$$

$$\text{故に } K=5.41$$

同様にして 550 $m\mu$ について Table 4 と Fig. 3 を得る.

Fig. 3 において

$$\frac{1}{D} \rightarrow 0 \text{ の縦座標より } \frac{1}{\epsilon} = 1.0 \times 10^{-3}$$

$$\text{拘配より } \frac{1}{K\epsilon} = \frac{(42.5-18.0) \times 10^{-3}}{140-57}$$

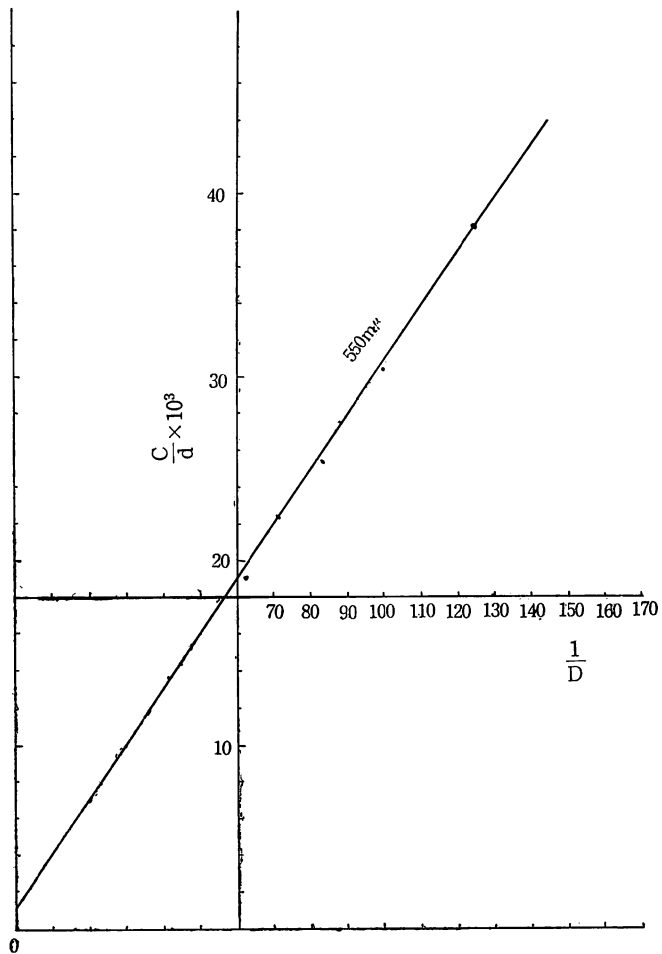
$$\text{故に } K=3.39$$

Table 4

Solution	c	d	$\frac{c}{d}$	D	$\frac{1}{D}$
c	0.008	0.4202	0.01904	0.016	62.5
d	0.012	0.5376	0.02232	0.014	71.4
e	0.016	0.6289	0.02544	0.012	83.3
f	0.020	0.6576	0.03041	0.010	100.0
g	0.024	0.6289	0.03816	0.008	125.0
h	0.028	0.5482	0.05108	0.006	166.7
i	0.032	0.4342	0.07370	0.004	250.0

Where d, denotes the extinction of the formed FeCNS^{++} at $550\text{m}\mu$
 These data are plotted in Fig. 3.

Fig. 3



結果をまとめると

波 長	K
510 m μ	5.41
550	3.39
590	<u>7.21</u>
	Av. 5.34

文 献

- 1) R. K. Gould and W. C. Vosburgh; J. Am. Chem. Soc. **64** 1630 (1942)
- 2) H. A. Benesi and J. H. Hildebrand; J. Am. chem. Soc. **71** 2703 (1949)