

亜硝酸イオンの塩素酸イオンによる酸化反応の研究

永石俊幸*, 野崎静代*, 松本 勝*, 吉永俊一*

NO_2^- と ClO_3^- の反応について実験研究をおこなった。反応速度は NO_2^- と ClO_3^- の濃度の積に比例し二次反応であった。反応速度は水素イオン濃度の二乗に比例して増加する。また生成物イオンの反応速度への影響は認められなかった。 $\text{HClO}_3 + \text{HNO}_2 = (\text{NO}_2^- \text{を含む生成物})$ の反応の活性化エネルギーとして 10.5kcal/mol の値をえた。簡単な反応経路を考えて水素濃度依存性は説明できるが、初濃度依存性について説明できない。 ClO^- と NO_2^- の反応の素反応を参考にして、別の反応経路についても検討した。

1. 緒言

亜硝酸イオン（以下 NO_2^- と略記する）の各種酸化剤による酸化反応の速度論的研究は広範囲におこなわれている。例えば窒素酸化物の処理法の一つとして窒素酸化物を水溶液に吸収させて、安定な硝酸イオンにまで酸化して固定化する方法があり、これについての実験研究もおこなわれている^{1),2)}。また雨水、地下水などの天然水に不純物として NO_2^- が含まれている。これらの水を再利用するときには塩素処理が施されるが、これに関連して NO_2^- に対する塩素ガスの作用が詳しく研究されている^{3),4),5)}。

本実験では NO_2^- の各種酸化剤による酸化反応の基礎資料をうる目的で塩素酸イオン（以下 ClO_3^- と略記する）を酸化剤として選び NO_2^- の酸化反応について速度論的実験をおこなった。

なお、 ClO_3^- による NO_2^- の酸化反応についてはかなり古い文献がある⁶⁾ のみである。しかし他の酸素酸塩である亜塩素酸イオン（以下 ClO_2^- と略記する）や次亜塩素酸イオン（ ClO^- と略記する）による NO_2^- の酸化反応については 2~3 の研究が報告されている^{4),7),8)}。

2. 実験

2.1 実験方法

実験方法については前報⁹⁾ と全く同じ方法である。反応条件としては NO_2^- と ClO_3^- の初濃度を 10^{-4} ~ 10^{-3} M の範囲に調整した。反応速度を測定するため、 NO_2^- の濃度を所定時間ごとに波長 355nm において定量した。溶液の水素イオン濃度（以下 $[\text{H}^+]$ と略記す

る）はクエン酸—リン酸ナトリウム緩衝液⁹⁾ を用いて 10^{-3} ~ 10^{-4} M に調整した。これは反応速度が分光光度法により通常の方法で精度良く測定できる範囲を選んだ結果である。亜硝酸ナトリウムや塩素酸カリウムは市販特級試薬を 3 回再結晶して用いた。その他の試薬については市販特級試薬そのままを使用した。

2.2 分析法

NO_2^- は前述したように 355nm の波長の光を用いて分光光度法により定量した。 ClO_3^- については銀滴定法および過マンガン酸カリウム滴定法¹⁰⁾ を併用した。反応の停止剤として、炭酸水素ナトリウムの飽和溶液を使用した。

3. 結果および考察

NO_2^- と ClO_3^- の反応は酸化還元反応であるから、反応速度は NO_2^- や ClO_3^- の濃度に依存するであろう。また $[\text{H}^+]$ や生成イオンおよび温度などの影響も考えられる。これらについて以下の章で検討をおこなった。

3.1 反応の化学量論式の決定

pH, 初濃度の異なる条件で数回実験をおこなった。その結果を表 1 に示す。これより、 NO_2^- と ClO_3^- の反応はモル比で 3 : 1 の割合で反応していることが明らかとなった。

また本実験の条件下では溶液中の NO_2^- や ClO_3^- が例えば NO_2 や NO あるいは ClO_2 や Cl_2 などのガスとして反応系外へ逃逸するのは認められなかった。

すなわち NO_2^- と ClO_3^- の反応式としては次のようになる。



3.2 反応次数の決定

Fig. 1 にそれぞれ ClO_3^- 大過剰（図では初濃度の

昭和54年4月2日受理

*九州産業大学工学部工業化学科

〒813 福岡県福岡市東区松香台2-327

Table 1 Determination of stoichiometry

species	initial conc. (M)	final conc. (M)	mol reacted per liter	condition of the reaction
NO ₂ ⁻	3.00x10 ⁻²	0	3.00x10 ⁻²	pH=3.35 T=20.0°C
ClO ₃ ⁻	2.99x10 ⁻²	1.92x10 ⁻²	1.07x10 ⁻²	
NO ₂ ⁻	5.00x10 ⁻²	1.98x10 ⁻²	3.02x10 ⁻²	pH=3.52 T=25.0°C
ClO ₃ ⁻	1.02x10 ⁻²	0.02x10 ⁻²	1.00x10 ⁻²	
NO ₂ ⁻	6.20x10 ⁻²	0	6.20x10 ⁻²	pH=3.68 T=25.0°C
ClO ₃ ⁻	2.99x10 ⁻²	0.89x10 ⁻²	2.10x10 ⁻²	
NO ₂ ⁻	4.30x10 ⁻²	0	4.30x10 ⁻²	pH=3.80 T=20.0°C
ClO ₃ ⁻	4.57x10 ⁻²	3.10x10 ⁻²	1.47x10 ⁻²	

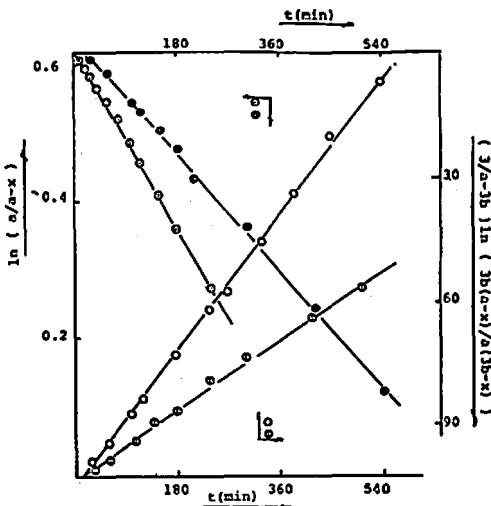


Fig. 1 First-order plot (O, ⊕) and second-order plot (⊙, ●) for the reaction between NO₂⁻ and ClO₃⁻

- : PH=3.74, a=2.89x10⁻²M, b=1.03x10⁻²M;
- ⊕ : PH=3.92, a=2.89x10⁻²M, b=9.20x10⁻²M;
- ⊙ : PH=3.44, a=[NO₂⁻]₀=4.86x10⁻²M, b=[ClO₃⁻]₀=1.91x10⁻²M;
- : PH=3.74, a=3.02x10⁻²M, b=9.20x10⁻²M; x=[NO₂⁻], T=25°C.

比は 3.2 : 1 であるが(1)の反応式より ClO₃⁻ と NO₂⁻ は 1 : 3 の割合で反応するので、実質的には 10 : 1 ぐらいの濃度比と考えて良い) の場合の NO₂⁻ の濃度に比例する一次反応式のプロットおよびほぼ量論比の場合の NO₂⁻ と ClO₃⁻ の濃度の積に比例する二次反応式のプロットを示す。NO₂⁻ 大過剰での実験は褐色の窒素酸化物と考えられるガスが発生したために反応速度の測定は不可能であった。図の直線はかなり良い。従って速度式としては次のように表現できる。

$$-d[\text{NO}_2^-]/dt = k[\text{NO}_2^-][\text{ClO}_3^-] \quad (I)$$

また [H⁺] 依存性があることも明らかである。すなわち pH が小さくなる(酸性度が強くなる)と反応速度は増加する傾向にある。(I) の速度式の表現は文献⁶⁾の結果と一致している。なお ClO₂⁻ や ClO⁻ による NO₂⁻ の酸化反応についても(I)と同じような二次反応の速度式を著者ら⁶⁾はえている。過マンガン酸イオンの場合についても同様のことが報告されている¹⁾。しかし ClO⁻ については別の速度式の表現も報告されている^{4),7)}。

Fig. 2 に ClO₃⁻ や NO₂⁻ の初濃度を变化させたときの初濃度と二次反応速度定数との関係を示す。

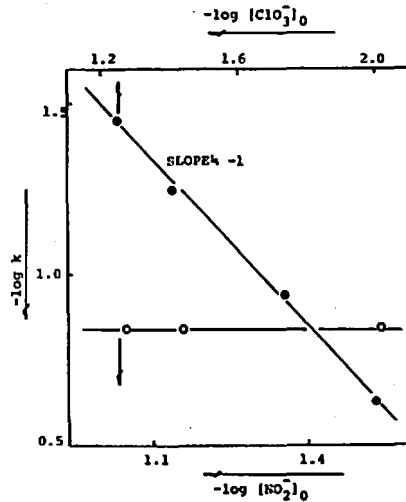


Fig. 2 Dependence of the rate constant k on initial concentration of NO₂⁻ and of ClO₃⁻.

- : PH=3.49, [ClO₃⁻]₀=1.89x10⁻²M
- : PH=3.41, [NO₂⁻]₀=2.82x10⁻²M. T=25°C

図から明らかなように速度定数は NO₂⁻ の初濃度に依存しないが ClO₃⁻ の初濃度に逆比例している。すなわち ClO₃⁻ の初濃度が増加するとともに速度定数は減少していく。

このような速度定数の反応物の初濃度依存性は著者ら⁶⁾の ClO₂⁻ あるいは ClO⁻ の場合にもみられ、更に過マンガン酸イオンの場合にも報告されている。

すなわち、速度定数は過マンガン酸イオンの場合については NO₂⁻ の初濃度の -0.5 乗に、ClO⁻ では NO₂⁻ の一乗に、ClO₂⁻ では NO₂⁻ と ClO₂⁻ の初濃度の比に依存している。しかし、ClO⁻ の場合、Cachaza 等⁷⁾は一連の素反応を組み立て、定常状態近似を中間生成物に適用し、いくつかの速度定数に仮定をおくことにより NO₂⁻ の消失速度を次のように導いている。

$$-d[\text{NO}_2^-]/dt = ([\text{NO}_2^-][\text{ClO}^-]/[\text{OH}^-]^2) / (d + e[\text{NO}_2^-]) \quad (II)$$

彼等はこの式を適用することによって速度定数の反応物の初濃度依存性を認めていない。

本実験の結果も(II)や例えば(II)の $d+e[\text{NO}_2^-]$ の項を $(p+q/[\text{ClO}_3^-])$ や $1/(r+S[\text{ClO}_3^-])$ などにおきかえて最適の (p, q) あるいは (r, S) の組を求めの試みをおこなったが不満足な結果に終わった。

3.3 水素イオン濃度の影響

Fig. 3 に 25°C で ClO_3^- と NO_2^- の初濃度を一定にして $[\text{H}^+]$ を変化させたときの速度定数の対数と pH の関係を示す。図より $[\text{H}^+]$ が増加するとともに、速度定数は増加しており、その増加の割合は $[\text{H}^+]$ の

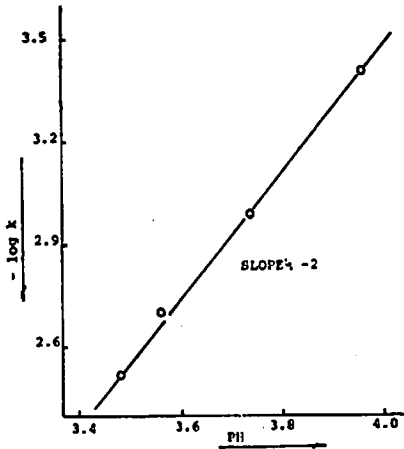


Fig. 3 Dependence of the rate constant k on hydriopen concentration. ($T=25^\circ\text{C}$)

二乗に比例していることがわかった。すなわち、 $k = k'[\text{H}^+]^2$ (k' : $[\text{H}^+]$ 依存性を含まない速度定数) であらわされる。

反応速度が $[\text{H}^+]$ の二乗に比例するという結果は ClO^- の場合^{7),8)} も ClO_2^- の場合⁹⁾ にも報告されている。

$[\text{H}^+]$ 依存性まで含めた速度式の表現は次のようになる。

$$-d[\text{NO}_2^-]/dt = k'[\text{H}^+]^2[\text{ClO}_3^-][\text{NO}_2^-] \quad (\text{III})$$

一方、 $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$ および $\text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$ の解離平衡を考え、それぞれの解離定数を $K\text{HNO}_2$, $K\text{HClO}_2$ とすると次の関係式が成立する。

$$K\text{HNO}_2 = [\text{H}^+][\text{NO}_2^-]/[\text{HNO}_2]$$

$$K\text{HClO}_2 = [\text{H}^+][\text{ClO}_2^-]/[\text{HClO}_2]$$

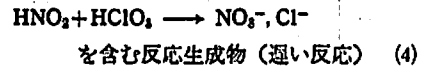
一方(III)の右辺は $k'[\text{H}^+]^2[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+][\text{NO}_2^-]$ とかけるから上記の2つの解離平衡の関係式を利用して次のように変形できる。

$$-d[\text{NO}_2^-]/dt = k''K\text{HClO}_2K\text{HNO}_2[\text{HClO}_2] \cdot$$

$$[\text{HNO}_2] = k''[\text{HClO}_2][\text{HNO}_2] \quad (\text{IV})$$

ただし、 $k'' = k'K\text{HClO}_2K\text{HNO}_2 = kK\text{HClO}_2K\text{HNO}_2/[\text{H}^+]^2$ 。

反応経路としては次のように考えることができる。



3.4 生成イオンの効果

NO_2^- と ClO_3^- の反応では生成物として NO_2^- と Cl^- が生成する。これらの生成物が反応速度におよぼす影響について検討した。結果を Fig. 4 に示す。

図から明らかのように Cl^- についても、 NO_2^- についても反応速度への影響はないようである。

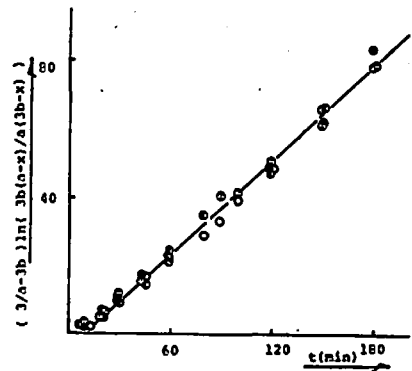


Fig. 4 Effect of product ions upon the reaction between NO_2^- and ClO_3^- .

$\text{PH}=3.39$, $a=[\text{NO}_2^-]_0=2.81 \times 10^{-2}\text{M}$,
 $b=[\text{ClO}_3^-]_0=0.918 \times 10^{-2}\text{M}$, $x=[\text{NO}_2^-]$,
 $T=25^\circ\text{C}$.

○: $[\text{Cl}^-]_0=1.0 \times 10^{-2}\text{M}$,

●: $[\text{NO}_2^-]_0=1.99 \times 10^{-2}\text{M}$,

⊙: $[\text{Cl}^-]_0=10.0 \times 10^{-2}\text{M}$,

⊙: $[\text{NO}_2^-]_0=19.9 \times 10^{-2}\text{M}$.

3.5 活性化エネルギーの決定

Fig. 5 に Arrhenius Plot の結果を示す。 $[\text{H}^+]$ が変化しても活性化エネルギーは大体同じで 7.5kcal/mol の値となった。

3.3でのべたように k と k'' の間には $k'' = kK\text{HClO}_2K\text{HNO}_2/[\text{H}^+]^2$ なる関係がある。平衡定数とそのときの反応熱の関係を表わす van't Hoff の式¹¹⁾

$$d \ln K / d(1/T) = -\frac{\Delta H_0}{R} \quad (K: \text{平衡定数},$$

ΔH_0 : 反応熱, R : ガス定数) を利用すれば、(4)式の反応に対する活性化エネルギー E は

$$E = E' + \Delta H\text{HNO}_2 + \Delta H\text{HClO}_2 \quad (\text{V})$$

となる。 E' は Fig. 5 から、 $\Delta H\text{HNO}_2$, $\Delta H\text{HClO}_2$ はそれぞれ文献^{12), 13)} から 3.0kcal/mol , 0.0kcal/mol となり、 E として 10.5kcal/mol の値がえられる。

3.5 反応経路について

反応経路については 3.3 の項において、(2), (3)の速い

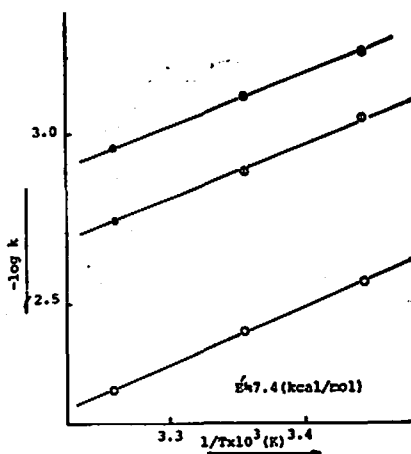
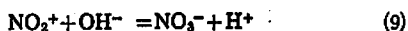
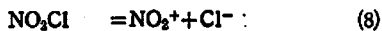
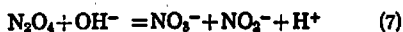
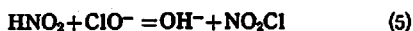


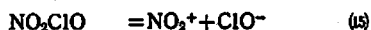
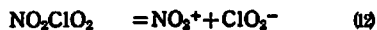
Fig. 5 Arrhenius plot under varying PH.
 ○ : PH=3.44 ① : PH=3.66 ● : PH=3.80

反応と(4)であらわされる遅い反応の三つの式であらわされ、(4)の反応の活性化エネルギーとして 10.5kcal/mol であるとのべた。しかし、これらの素反応からは H^+ 依存性は説明できても初濃度依存性は説明できない。従って(2), (3), (4)の反応の代りに別の反応経路が考えられる。

Cachaza 等⁷⁾は NO_2^- と ClO^- については次のような素反応を提案している。



律速段階の反応として NO_2Cl と NO_2^- の 2 分子反応である(6)式と NO_2Cl の 1 分子分解反応である(8)式の 2 つを考えている。 ClO_3^- と NO_3^- の場合については(5)~(9)の反応に次の(10)~(14)までの反応を加えたものが考えられる。



これらの反応式が実験結果をうまく説明できるかどうかについては、(5)~(15)の反応について定常状態法を適用して速度式を導き、それが実験式とあえば良い訳であるが、これについては速度式の表現が非常に複雑になり、実験式との対応はできなかった。

NO_2Cl (ニトリルクロライド) や NO_2ClO_4 (ニトリルパークロレート) については熱的性質もかなりしら

れているが^{10,15)} NO_2ClO , NO_2ClO_2 などについては著者の調べる限りでは見出せなかった。

$NO_2^- - ClO_3^-$ の反応について一連の素反応を推測したがこれを確立することが今後の課題である。

4. 結論

NO_2^- と ClO_3^- の反応について次のような結論をえた。

- (1) 反応速度は ClO_3^- と NO_2^- の濃度の積に比例し、二次反応であった。
- (2) 反応速度への水素イオン濃度依存性があり、水素イオン濃度の二乗に比例して反応速度は増加する。
- (3) 反応生成物イオンの影響は認められなかった。
- (4) $HClO_3 + HNO_2 \rightarrow (NO_3^- \text{ を含む生成物})$ の反応に対する活性化エネルギーとして 10.5kcal/mol をえた。しかし、反応速度の初濃度依存性があることから、反応経路として単純ではなく、可能性のつとして一連の素反応を提案した。

本応究については九州工大の中村英嗣助手の有益な助言と討論を頂戴しました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 小淵彰, 奥昭昭嗣, 岡部泰次郎, 日本化学会誌 1974, 1425.
- 2) E. Sada, H. Kumazawa, Y. Yamamaka, I. Kudo and T. Kondo, J. Chem. Enj. Japan 11, 276 (1978)
- 3) N. M. Vaksberg, J. App. Chem., 13, 1504 (1940)
- 4) N. W. Lister and P. Roseblum, Can. J. Chem., 39, 1645 (1961)
- 5) J. N. Pendlebury and R. H. Sinith, Aust. J. Chem., 26, 1847 (1973)
- 6) Von Westey, G. Lowe and D. J. Brown, Zeit. Anog. und Allge. Chem., B 221, 173 (1934)
- 7) J. M. Cachaza, J. Casado, A. Castro and M. A. Quintela, Can. J. Chem., 54, 3401 (1976)
- 8) 永石俊幸, 野崎静代, 金田武臣, 松本勝, 吉永俊一, 九州産業大学工学部研究報告, 14号, 4 (1977)
- 9) 日本化学会誌, 「化学便覧」基礎編 II p 1317 (1966), 丸善
- 10) 亀出獨一 「試薬の調整法」, p 31 (1965), 誠文堂新光社
- 11) W. J. Moor 「Physical Chemistry」 p 273 (1962), Prentice-Hallinc.
- 12) 日本化学会誌, 「化学便覧」基礎編 II p 830 (1966), 丸善
- 13) W. M. Latimer, 「Oxidation Potentials」 p (1962), Prentice-Hell

Kinetics of oxidation of nitrite by chlorate ions in aqueous acidic solution

by Toshiyuki Nagaishi*, Shizue Nozaki*, Masaru Matsumoto*,
and Shunichi Yoshinaga*

The kinetics of oxidation of nitrite to nitrate by chlorate ions in aqueous acidic solution (pH=3 to 4) have been studied by a spectrophotometric technique. The rate law is

$$-d(\text{NO}_2^-)/dt = k(\text{ClO}_3^-)(\text{NO}_2^-).$$

The rate constant is dependent upon the square of hydrogen ion concentration. The product ions, Cl^- and NO_3^- , have no effect on the rate.

The activation energy which may correspond to the reaction,

$\text{HClO}_4 + \text{HNO}_2 =$ (reaction products including NO_3^- ions) is determined to be 10.5 kcal/mol. The proposed reaction mechanism of the reaction between NO_2^- and ClO_3^- (Eqs. (2), (3) and (4)) can explain the dependence of hydrogen ion concentration but not explain that of the initial reactant concentration. Another reaction mechanism (Eqs. (5) to (8)) has been suggested.

(*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kushu Sangyo University, Matsugadai-2, Higashiku, Fukuoka, Japan)

ニ ュ ー ス

韓国の炭鉱中での爆薬爆発

79年5月14日午前7時55分頃石公威白鉱業所で交替のため鉱夫110名と採炭発破用爆薬43kg、雷管214個、導火線278mを積んだ20輻の鉱車が坑内に10m入った地点で爆発し、死者28名、負傷40名という大惨害が起った。原因は警察では鉱車に乗った採炭夫が煙草につけて捨てたマッチが爆薬に引火したか、

麻袋に入れた爆薬が外部の摩擦によるものではないかと見て正確な原因を調査中である。威白鉱業所は江原道旌善郡にあり推定埋蔵量3億24万トンで、現在の年間生産量は70余万トンに達し鉱夫は2,000余名である。

出典：ソウル経済新聞4月15日号(木村 真)