一酸化窒素の溶存酸素による液相酸化速度[†]

(故) 江口 彌*・谷垣昌敬・武藤邦夫**・土屋博嗣***

京都大学工学部 化学工学科^{††}

酸性水溶液中における亜硝酸によるヨウ素イオンの酸化反応の挙動を観測した結果から、 HNO_2 による I^- の酸化反応は極めて迅速な反応であるが、密閉容器中で I^- の初濃度が HNO_2 の初濃度より高い条件で反応が進行すると、副生する NO は系内に留まり、溶存酸素によって酸化され、 NO_2 を経て HNO_2 を再生する反応サイクルを構成するために、 I^- の酸化が HNO_2 の初濃度に対する量論値以上まで進むことが見出された。そして、この過剰ヨウ素の生成速度は液中における NO の溶存酸素による液相酸化速度に支配されていると推論された。

以上の知見に基づいて、 I^- の総括反応速度の解析を行い、溶存酸素による NO の液相酸化速度式およびその温度依存性を求めた。得られた速度式は、気相反応と同形であったが、気相反応の場合と異なり、正の温度係数を示した。これは Henry 定数の温度依存性によるものであると推定される。

緒 言

NO と O_2 とによる NO_2 の生成反応

は、硝酸の製造や、燃焼排ガス中の NO_x の挙動の解明などにおける重要な反応である。気相における Eq. (1) の総括反応速度は、量論式から予想されるように、 NO について 2 次、 O_2 について 1 次の、3 次反応速度式によって表される。高温ほど反応速度が低下する特異な反応として、古くから関心を集めてきたが、この反応は二つの逐次的 2 分子反応から成り立っていると考えられており、速度解析も行われている^{3,4)}。硝酸製造や燃焼排ガスの湿式処理などでは、気相反応だけではなく、液相反応も関与していると考えられるが、液相反応速度を直接測定した研究は見当たらない。

筆者らは、使用済ウラン核燃料の湿式再処理における溶解液中の残留ヨウ素の気相への追い出し工程に関与する一連の基礎研究を実施している。亜硝酸は、酸過剰の条件では亜硝酸塩の酸との反応

によって定量的に生成し、

の機構に従って自己分解する。Eq. (3) および Eq. (4) は迅速な平衡反応であり、Eq. (5) が律速過程である。前報¹⁾において、 HNO_2 の自己分解反応の総括反応速度定数および総括反応平衡定数の定式化を行った。また、系内に I^- が存在すると、 HNO_2 による I^- の酸化反応が進行する。その総括反応式は

で表される。更に、Eq. (6) で生成した I_2 は、次式によってトリヨウ素イオンを生成する。

Eq. (7) の反応は迅速な平衡反応である。前報²⁾において、Eq. (6) の反応速度式の定式化を行った。

本報では、 I^- 過剰の条件における亜硝酸による I^- の酸化実験を通じて測定された、水中 NO の溶存酸素による液相酸化速度について報告する。

1. 実験方法

使用した実験装置および実験方法は前報²⁾と全く同様である。ただし、前報では $[\text{KI}]_0 < [\text{NaNO}_2]_0$ の条件を中心にして I_2 生成の初期段階について考察したが、本報では逆に $[\text{KI}]_0 > [\text{NaNO}_2]_0$ の条件での 288, 298 および 313 K における I_2 の生成速度を解析した。

[†] 1989 年 3 月 31 日受理

^{††} 〒606 京都市左京区吉田本町

* 1989 年 3 月 28 日逝去

** 富士写真フイルム(株)

*** 日本鋼管(株)

Fig. 1 Original output data of stopped flow rapid reaction analyzer for experiments at 298K. The upper and the lower figures are time responses for 50s and 1s, respectively. -----; stoichiometric level of I_2 production for the reaction of Eq. (6).

2. 実験結果および考察

$[KI]_0 > [HNO_2]_0 = [NaNO_2]_0$ の条件でストップフロー高速反応解析装置によって測定された 469nm におけるオリジナルデータを Fig. 1 に、それを濃度に換算した結果に一部データを追加して Fig. 2 に示す。示したデータの濃度条件を Table 1 に示す。図示した実験のうち、RunC は使用する水に窒素ガスを通気して初期溶存酸素を減じて行った実験結果であり、他はすべて初期に大気飽和の溶存酸素を含む実験である。

もし、 I_2 の生成が Eq. (6) によるもののみとすれば、 $([I_2] + [I_3^-])_\infty$ は $(1/2)[HNO_2]_0$ (Fig. 1 中に水平破線で示したレベル) に漸近するはずであるが、いずれの実験においても I_2 の生成量はこのレベルを大きく上回っており、Eq. (6) 以外に I_2 の生成に寄与する反応があることを示唆している。また、溶存酸素初濃度が異なる以外は全く同条件で行われた RunC と RunA の結果とを比較すると、初期段階における I_2 の生成速度は溶存酸素濃度に無関係に殆ど等しいが、その後溶存酸素濃度の低い RunC における I_2 生成量は RunA を下回り、最終漸近値に大きな差を生ずる。一方、RunB は RunA に比べて $[KI]_0$ および $[HCl]_0$ が低いいため初期段階における I_2 の生成速度は小さいが、最終的な I_2 の生成量の漸近値はほぼ一致する。そして、この最終漸近値は、Fig. 2 に示すように Eq. (6) による量論値 (Fig. 2 における水平破線および一点鎖線のレベル) よりも $(1/2)[O_2]_0$ だけ大きい。

これらの実験事実から I_2 が Eq. (6) による量論値より

Fig. 2 $([I_2] + [I_3^-])$ vs. time at 298K. -----; stoichiometric level of I_2 production by Eq. (6) for Runs B, C and D. ———; same for Run A. The vertical arrows on the right side represents the level of $(1/2)[O_2]_0$

Table 1 Conditions for data shown in Figs. 1 and 2

	$[NaNO_2]_0$	$[KI]_0$	$[HCl]_0$	$[O_2]_0$
	$[mol \cdot m^{-3}]$			
Run A	0.314	23.9	40.2	0.25
Run B	0.314	17.9	10.5	0.25
Run C	0.314	23.9	40.2	0.10
Run D	0.786	23.9	20.1	0.25

多量に生成するのは次の理由によるものと推定される。すなわち Eq. (6) で I^- の酸化が進行すると、この反応によって系内に I_2 と同時に NO が生成し、系内の溶存酸素との反応、Eq. (1), により O_2 を消費して NO_2 を生成する。そして、生成した NO_2 は Eq. (3) の左辺に向かう迅速反応によって HNO_2 を再生し、この HNO_2 は再び Eq. (6) により I_2 を生成する。Eq. (3) の反応は十分迅速な可逆反応であり、また、Eq. (6) の反応も Eq. (1) と比べて迅速な反応であるから、溶存酸素による I_2 の生成速度は Eq. (1) の反応速度に律せられ、酸化された I^- と等モルの HNO_2 を生成するサイクルを構成し、このサイクルは系内の I^- または O_2 のいずれかが完全に消失するまで継続する。

このサイクルの酸化の総括反応式は、Eqs. (1), (3) および (6) を組合わせることにより次式で表される。

そして、この反応の速度は Eq. (1) の反応速度で律せられる。

従って、本実験の $[KI]_0 > [NaNO_2]_0$ の条件で測定された後期段階における I_2 の生成速度を解析することにより、水溶液中における Eq. (1) の反応の速度が求められる。

Fig. 3 An example of data analysis by Eq. (10) at 298 K. $[\text{NaNO}_2]_0 = 0.579 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $[\text{KI}]_0 = 2.10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $[\text{HCl}]_0 = 303 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

具体的には、例えばFig. 1のAにおいて、Eq. (6)の初期反応が終了したと考えられる、ある指定時間 t_a における吸光度を A_a 、最終平衡吸光度を A_∞ とし、任意時間 t における吸光度を A とすれば、 $t > t_a$ では近似的に

$$[\text{NO}] \approx [\text{HNO}_2]_0 = [\text{NaNO}_2]_0 \quad (9)$$

が成立するので、Eq. (1)の反応速度が $[\text{O}_2]$ に対して1次反応であると仮定すると、

$$\ln \frac{A_\infty - A_a}{A_\infty - A} = \ln \frac{[I_2]_\infty - [I_2]_a}{[I_2]_\infty - [I_2]} = k'(t - t_a) \quad (10)$$

が成立するはずである。

実測された吸光度の経時変化より上式に基づいてデータ整理した一例をFig. 3に示す。このような実験を $[\text{KI}]_0$ および $[\text{NaNO}_2]_0$ を種々に変えて行ったが、いずれの実験に対しても同様であり、データは原点を通る直線上に並び、溶存酸素によるNOの液相酸化速度は $[\text{O}_2]$ に関して1次であることが確認され、この直線の勾配から速度係数 $k'/2 = k_4[\text{NO}]^n$ が求められる。

種々の実験より得られた $k'/2$ を $[\text{KI}]_0$ または $[\text{HCl}]_0$ に対して点綴した結果をFigs. 4および5に示す。いずれの場合においても $k'/2$ の値は $[\text{KI}]_0$ および $[\text{HCl}]_0$ の増加に伴い僅かに増大し、 $[\text{KI}]_0$ および $[\text{HCl}]_0$ が十分に増大すると一定値に漸近する傾向がある。この $k'/2$ の $[\text{KI}]_0$ および $[\text{HCl}]_0$ による変化は、これらの値が小さいときには、初期段階でEq. (6)の反応が完結せずに後期まで継続することの影響や、Eq. (9)の近似が厳密に成立しないことが原因であろう。これらの誤差の無視できる $k'/2$ の正しい値は $[\text{KI}]_0$ および $[\text{HCl}]_0$ が十分に高い漸近値であると考えられる。

そこで、 $[\text{KI}]_0$ および $[\text{HCl}]_0$ の十分に高い条件で得られた $k'/2$ を $[\text{NO}] = [\text{NaNO}_2]_0$ に対して点綴した結果

Fig. 4 Effect of $[\text{KI}]_0$ on $k'/2$ at 298 K. $[\text{NaNO}_2]_0 = 0.579 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $[\text{HCl}]_0 = 303 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Fig. 5 Effect of $[\text{HCl}]_0$ on $k'/2$ at 298 K. $[\text{NaNO}_2]_0 = 0.579 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $[\text{KI}]_0 = 42.0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

をFig. 6に示す。 $k'/2$ は $[\text{NO}]$ の2次に比例する。以上の実験結果より水相中におけるNOの液相酸化反応、Eq. (1)、による溶存酸素消失速度式は

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_4[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (11)$$

で表されると結論される。得られた k_4 の値の温度依存性をFig. 7に示す。図中の実線より

$$\begin{aligned} k_4 &= k_{40} \exp(-E_4/RT), \\ k_{40} &= 1.8 \times 10^2 \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}, \\ E_4 &= 1.03 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (12)$$

が得られた。

なお、気相におけるNOと O_2 の反応速度については多くの研究があり、その速度式はEq. (11)と同形の

$$-\frac{d[\text{O}_2(\text{g})]}{dt} = k_{4(\text{g})}[\text{NO}(\text{g})]^2[\text{O}_2(\text{g})] \quad (13)$$

で与えられている^{3,4)}。もし、気液間にHenry平衡が常に成立すると仮定すると、Eq. (13)から液相酸化速度は次式で与えられる。

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_{4(\text{g})}}{H_{\text{NO}}^2}[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (14)$$

Fig. 6 Effect of $[\text{NO}]_0$ on $k'/2$ at 298 K. $[\text{KI}]_0 = 25.2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $[\text{HCl}]_0 = 303 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Fig. 7 中の破線と一点鎖線は、気相反応についての主要な結果より $k_4 = k_{4(g)}/H_{\text{NO}^2}$ を求めた結果を示したものであり、本研究の実験結果と大差のない値が得られているといえる。気相における NO と O_2 の反応は、負の温度係数をもつ特異な 3 次反応速度式に従うものとして関心が深い。液相酸化では Henry 定数の温度依存性が勝るため、反応は正の温度係数を示すのであろう。

Fig. 2 中の実線は、Eq. (6) による I^- の反応と Eq. (1) の酸化反応が並列的に起こると仮定し、前報²⁾ で示した Eq. (6) の反応速度定数と Eq. (12) を用いて前報¹⁾ に類似した計算法で数値計算した結果である。計算値と実測値の適合性は十分に良好といえる。

結 言

気相空間が存在しない条件で、水相中における HNO_2 による I^- の酸化について実験を行ったところ、 $[\text{KI}]_0 < [\text{HNO}_2]_0$ の条件では I_2 が量論的に生成するが、逆に $[\text{KI}]_0 > [\text{HNO}_2]_0$ の条件では I_2 が酸化反応式による量論値以上に生成することが明らかにされ、しかも、量論値を越える I_2 の生成量は液中溶存酸素の初期量に依存した。この実験事実から、 I_2 の過剰生成は液中における NO の溶存酸素による酸化速度によって律せられていると推論された。

以上の知見に基づいて水溶液中における溶存 O_2 による NO の液相酸化速度を解析して、これが Eqs. (11) および (12) で表されることを示した。また、得られた液相酸化速度定数は、従来の気相反応で求められている値と比較しても妥当と考えられることを示した。

Fig. 7 Temperature dependence of the rate constant, k_4 . $\circ$: this work, —: Eq. (12), - - - - -: England et al.³⁾, — · — · —: Kagaku Benran⁴⁾

〔謝 辞〕 本研究は、昭和61、62年度に文部省科学研究費補助金(一般研究(C))(No. 61550719)の交付をうけて行った研究の一部である。ここに記して謝意を表す。

Nomenclature

A	= absorbance	[—]
E	= activation energy	[J·mol ⁻¹]
H_{NO}	= Henry's constant (partition coefficient) of NO	[—]
$[J]$	= concentration of component J	[mol·m ⁻³]
K	= chemical equilibrium constant	[(mol·m ⁻³) ⁿ]
k	= reaction rate constant	[(mol·m ⁻³) ¹⁻ⁿ ·s ⁻¹]
R	= gas constant	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
r	= reaction rate	[mol·m ⁻³ ·s ⁻¹]
T	= temperature	[K]
t	= time	[s]
t_a	= time chosen as basis	[s]
<Subscripts>		
a	= value at $t=t_a$	
0	= initial concentration	
∞	= value at $t=\infty$	

Literature cited

- 1) Eguchi, W., M. Tanigaki, K. Mutoh, H. Tsuchiya, E. Gotoh and T. Satoh: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 1102 (1989)

2) Eguchi, W., M. Tanigaki, K. Mutoh and H. Tsuchiya:
ibid., 15, 1109 (1989)

3) England, C. and W.H. Corcoran: *IEC Fund.*, 14, 55
(1975)

4) "Kagaku Benran, 3rd ed." p. II-384, Maruzen (1984)

Rate of Oxidation Reaction of Nitrogen Monoxide by Dissolved Oxygen in Aqueous Solutions

Wataru Eguchi, Masataka Tanigaki, Kunio Mutoh*
and Hiroshi Tsuchiya**

Dept. of Chem. Eng., Kyoto Univ., Kyoto 606

Key Words : Nitrogen Monoxide, Dissolved Oxygen, Oxidation Reaction, Iodide Ion,
Nitrous Acid

Observation with a spectrophotometer of the reaction of iodide ion with nitrous acid in aqueous solutions revealed that the reaction to produce I_2 to the stoichiometric level of the overall reaction is rapid when the concentration of nitrous acid is higher than that of iodide ion. However, when the concentration of iodide ion is higher than that of nitrous acid, the nitrogen monoxide produced is oxidized by the dissolved oxygen in the solution to form nitrogen dioxide, which in turn produces nitrous acid. The oxidation reaction of iodide ion, consequently, proceeds beyond the stoichiometric level. This additional production of I_2 was found to be controlled by the oxidation reaction of nitrogen monoxide in the aqueous solution.

Based on the above observation, the overall reaction of iodide ion with nitrous acid in the aqueous phase was studied with a stopped-flow rapid reaction analyzer, and the rate expression and the temperature dependency of the oxidation reaction of nitrogen monoxide were clarified. The rate expression obtained was of same form as that of the reaction in gas phase. However, it was found that the reaction has a positive temperature dependency in contrast to that in gas phase.

* Fuji Film

** Nippon Kokan

~~~~~