重酸素を利用したカリウム超酸化物の反応の研究

The Study of the Reactions of Potassium Superoxide by Means of Isotopic Techniques Involving ^{18}O

小 野 勲・薮 田 洋 子・楨 田 勉

ISAO ONO, YOKO YABUTA and TUTOMU MAKITA

(1965年2月12日受理)

Isotopic techniques involving ^{18}O have been used to study of the reactions of potassium superoxide with water vapour and carbon dioxide. The isotopic analyses have been carried out with an analytical mass spectrometer. For the reactions of potassium superoxide with water vapour and with mixture of water vapour and carbon dioxide, tracer experiments prove that all of the oxygen gas liberated by these reactions originated from potassium superoxide. Carbon dioxide did not react with potassium superoxide without water vapour at room temperature.

1. 序 言

カリウム超酸化物は水と反応して酸素ガスを生成する。また炭酸ガスと反応してこれを吸収する。このような反応は、たとえば閉鎖系での呼吸維持に関連して極めて興味もたれる。これらの反応機構についての研究¹⁾もおこなわれているが、まだ明確になっていない。

われわれはこの反応機構を研究するために、まず生成した酸素ガスの起源を決定することを目的として ^{18}O をトレーサーとした研究をおこなった。すなわちカリウム超酸化物と水蒸気との反応によって生成する酸素ガス、またカリウム超酸化物と炭酸ガスおよび水蒸気との反応によって生成する酸素ガスの起源を決定した。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 カリウム超酸化物

a) カリウム超酸化物 (^{18}O 自然存在比)

金属カリウムを真空中で熔融し脱ガスした後、ガラスキャピラリーにいった。約50 mgの金属カリウムをキャピラリーにいったまま、Fig. 1 のガラス製反応管にいれ水銀拡散ポンプとドライアイストラップで排気しながら加熱して金属カリウムを反応管の内壁に蒸着させた。つぎに反応管に必要な量の1.5倍の酸素ガス

(^{18}O 自然存在比)を導入した。そして蒸着金属カリウムをガラス管の外側からガスの小さな焰で、小部分のみを加熱した。このとき加熱した部分のカリウムは黄色のカリウム超酸化物になった。このようにして、蒸着カリウムの全部を超酸化物にした。このとき消費した酸素ガスは必要量の約71%にすぎなかった。その理由は次のように考えられる。すなわちこの方法は金属カリウムを過剰の酸素ガスの中で加熱して酸化するのであるが、このときカリウム超酸化物 KO_2 以外に、カリウム過酸化物 K_2O_2 やカリウム酸化物 K_2O もともなって生成するためである。たとえば同じような方法で合成したカリウム超酸化物の組成が KO_2 61%, K_2O_2 32.5%, K_2O 6.5%であったという報告もある²⁾。

b) カリウム超酸化物 (^{18}O 濃縮)。

酸素ガス (^{18}O 濃縮) を使用して a) と同じ方法で合成した。

2.1.2 酸 素 ガ ス

カリウム超酸化物の合成に使用した酸素ガスは、つぎの方法で調製した。

a) 酸素ガス (^{18}O 自然存在比)

特級試薬の過マンガン酸カリウム結晶を Fig. 1 と同じようなガラス管に置いて加熱し、熱分解により発生した酸素ガスをそのまま使用した。このとき結晶の上部にガラスウールをいれて、粉末が飛散するのを防いだ。

この酸素ガスの中の不純物を質量分析計で測定した結果 0.2~0.3%の炭酸ガスが検出された。 m/e 28 のイオンも僅かに検出されたが、これはイオン源フィラ

京都大学理学部化学教室 (京都市左京区吉田)
Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University
(Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto).

Fig. 1. Apparatus for potassium superoxide.

メントで生成したCOが大部分であると考えられる。

b) 酸素ガス (^{18}O 濃縮)。

水 (^{18}O 濃縮) を Fig. 2 のような装置にいて電気分解した。電導性をもたせるために金属カリウムをいれた。

電気分解によって発生した水素と酸素の混合ガスは、活性炭を使用して分離した。すなわち活性炭を Fig. 1 のようなガラス管にいて、あらかじめ 200°C で約2時間ガス出しをした後、混合ガスを導入し、液体窒素で冷却した。酸素ガスは、大部分吸着されたが、水素ガスは吸着されなかった。冷却しながら残留気体を排气した後、再び活性炭を常温にすると脱離した。この脱離ガスの一部を質量分析計で測定したところ、酸素のみであって水素は検出されなかった。

このようにして分離した酸素ガス (^{18}O 濃縮) の同位体存在比を m/e 32, 34, および 36 で測定したところ、7.00 atomic %であった。

2.1.3 炭 酸 ガ ス

a) 炭酸ガス (^{18}O 自然存在比)

市販のドライアイス を Fig. 1 のようなガラス管にいて、その一部を昇華させた炭酸ガスを使用した。この炭酸ガスを質量分析計で測定した結果、Table 1 で示すように水以外の不純物はなかった。

b) 炭酸ガス (^{18}O 濃縮)

炭酸ガスを水 (^{18}O 濃縮) と共存させると、同位体交換によって炭酸ガス (^{18}O 濃縮) ができる³⁾。そこでドライアイスを昇華させた炭酸ガス 700 mmHg を

水 (^{18}O 濃縮) と接触させて、 26°C で96時間放置した、そのときの炭酸ガスの ^{18}O 同位体存在比は Fig. 3. のように変化した。96時間後の値は m/e 44, 46, および48のいずれを利用して計算しても測定誤差以内で一致した。

2.2 実 験 方 法

次のような実験をおこなった。

a) カリウム超氧化物 (^{18}O 自然存在比) と水蒸気 (^{18}O 自然存在比) および炭酸ガス (^{18}O 自然存在比) との反応。

Fig. 2. Electrolytic cell.

Table 1. Mass spectrum of carbon dioxide (natural).

m/e	2	12	16	18	22	28	32	40	44	45	46
Pattern coefficients	—	1.10	4.13	0.05	1.89	4.98	—	—	100	1.20	0.40
Ions	H_2^+	C^+	O^+	H_2O^+	CO_2^{++}	CO^+	O_2^+	Ar^+	CO_2^+	$^{13}\text{CO}_2^+$	C^{18}OO^+

Fig. 3. ^{18}O abundance in the carbon dioxide gas equilibrated with ^{18}O enriched water.

Fig. 4. Reaction and sampling system.

b) カリウム超酸化物(^{18}O 自然存在比)と水蒸気(^{18}O 濃縮)および炭酸ガス(^{18}O 濃縮)との反応。

c) カリウム超酸化物(^{18}O 濃縮)と水蒸気(^{18}O 自然存在比)および炭酸ガス(^{18}O 自然存在比)との反応。

カリウム超酸化物をいれた反応管と、水や炭酸ガスの容器は Fig. 4 のように質量分析計の試料導入系に直接取りつけた。反応時間は $26 \pm 1^\circ\text{C}$ において 30 分であった。

2.3 分 析

反応物および生成物の量と同位体存在比は、改造した CEC 21-401 型質量分析で測定した。酸素ガスの同位体存在比は m/e 32, 34, および 36 のピークから計算した。 m/e 38 と m/e 40 のピークはバックグラウンド以外は認められなかったので, $^{36}\text{A}^+$, H^{35}Cl^+ の m/e 36)にたいする干渉は考慮する必要がなかった。

この質量分析計では、質量スペクトルの走査は加速電圧を 210 ボルトで一定にして磁気走査をおこなう。 m/e 32, 34, および 36 のイオン強度は、それぞれ, $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$, および $^{18}\text{O}-^{18}\text{O}$ の濃度に比例すると仮定した。同位体の質量による識別効果は, A. O. Nier の研究によれば $\pm 0.001\%$ 程度であるので⁴⁾, ここでは無視することにした。なお m/e 32, 34, および 36 のいずれを利用して計算しても測定誤差以内で一致した。

3. 実験結果と考察

3.1 酸素ガス, カリウム超酸化物, および水の酸素同位体交換

生成した酸素ガスが、反応に関与する物質と酸素の同位体交換をおこなうならば, ^{18}O をトレーサーとすることは不可能である。そのため、あらかじめ酸素同位体交換を検討した。

a) 酸素ガスとカリウム超酸化物の間の酸素同位体交換,

酸素ガス(^{18}O 自然存在比)をカリウム超酸化物(^{18}O 濃縮)に 26°C で, 10 時間接触させておいたとき Table 2

Table 2. ^{18}O exchange between oxygen gas (natural) and potassium superoxide (^{18}O enriched).

	$^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$	$^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}-^{18}\text{O}$
Oxygen gas used for the preparation of ^{18}O enriched potassium superoxide.	100	7.30	0.13
Natural oxygen gas.	100	0.40	0.00
Oxygen gas contacted with ^{18}O enriched potassium superoxide for 10 hours, at 26°C .	100	0.41	0.00

に示すように酸素ガスの同位体存在比の変化は認められなかった。

したがって 30 分間では交換を考慮する必要はないことがわかった。

b) 酸素ガスと炭酸ガスの酸素同位体交換は 26°C では考慮する必要がない⁵⁾。

c) 酸素ガスと水のあいだの酸素同位体交換

酸素ガス(^{18}O 自然存在比)を水(^{18}O 濃縮)に 26°C で 30 分間接触させたとき, この酸素ガスの ^{18}O 存在比の変化は認められなかったのでこの交換も考慮する必要がない。

3.2 カリウム超酸化物と水蒸気および炭酸ガスとの反応

カリウム超酸化物に炭酸ガスを接触させた場合, 水が共存しないかぎり, 酸素の生成も炭酸ガスの減少も認められなかった。

反応管をガスの焰で加熱して温度をあげると酸素ガスを生成し, 炭酸ガスは消失した。しかしこれは高温になると, 反応管の壁などから水が脱離して, そのため反応が進行したと考えられる。

カリウム超酸化物と水蒸気との場合, 26°C で反応して酸素ガスを生成した。導入した水蒸気と生成した酸素ガスの量は, $0.4 \sim 0.1$ (モル比) であった。このように酸素ガスの生成量がすくないのは, 導入した水蒸気の大部分が容器の壁や生成物に吸着されるためと考えられる。

カリウム超酸化物に水蒸気と炭酸ガスを等モル混合した場合, 炭酸ガスは消失して検出されず, 一方酸素ガスが遊離した。

Table 3 にカリウム超酸化物合成に使用した酸素ガス, 水蒸気, 炭酸ガス, および反応によって生成した酸素ガスの ^{18}O 存在比の測定値を示す。すなわち,

A. 原料物質および生成物ともに ^{18}O 濃縮をしていないから, 測定値が自然存在比であるのは当然である。なお測定値の変動はピークの読取誤差によるものである。

B. カリウム超酸化物(^{18}O 自然存在比)と水蒸気(^{18}O 濃縮)および炭酸ガス(^{18}O 濃縮)を反応させたとき生成した酸素ガスの同位体存在比は, 自然存在比であった。水(^{18}O 濃縮)の ^{18}O 存在比は電気分解した酸素ガスで測定した値である。炭酸ガス(^{18}O 濃縮)の同位体存在比との相違は, 使用した水(^{18}O 濃縮)が異なるためである。

C. カリウム超酸化物(^{18}O 濃縮)と水蒸気(^{18}O 自然存在比)および炭酸ガス(^{18}O 自然存在比)を反応させたとき生成した酸素ガスの ^{18}O 存在比を測定した結果, これはカリウム超酸化物(^{18}O 濃縮)の合成に使用した酸素ガスの存在比の値とよく一致している。

Table 3. ^{18}O abundance of oxygen, water, and carbon dioxide in the reactions of potassium superoxide.

	^{18}O (atomic %)
A. Oxygen liberated by the reaction of potassium superoxide (natural) with water vapour (natural).	0.18 0.20
Oxygen liberated by the reaction of potassium superoxide (natural) with mixture of water vapour (natural) and carbon dioxide (natural).	0.17 0.20
Oxygen gas used for the preparation of potassium superoxide.	0.17 0.20
Carbon dioxide (natural) used for the above reaction.	0.20 0.20
B. Oxygen liberated by the reaction of potassium superoxide (natural) with water vapour (^{18}O enriched).	0.16 0.23
Oxygen liberated by the reaction of potassium superoxide (natural) with mixture of water vapour (^{18}O enriched) and carbon dioxide (^{18}O enriched).	0.18
Water vapour (^{18}O enriched) used for the above reaction.*	7.00
Carbon dioxide (^{18}O enriched) used for the above reaction.	7.32
C. Oxygen liberated by the reaction of potassium superoxide (^{18}O enriched) with water vapour (natural).	5.77 5.78
Oxygen liberated by the reaction of Potassium superoxide (^{18}O enriched) with mixture of water vapour (natural) and carbon dioxide (natural).	5.70 5.78
Oxygen gas used for the preparation of the above potassium superoxide (^{18}O enriched).	5.74 5.84

* This water was converted to oxygen gas by electrolysis for the determination of ^{18}O abundance ratio.

以上の実験結果から次のように考察できる。

1. 反応によって生成した酸素ガスは、いずれもカリウム超酸化物を起源としていることがわかった。

2. カリウム超酸化物は、26°C では炭酸ガスと反応しない。

3. 水が共存するときには炭酸ガスは消失する。その過程は今後さらに考察する必要があるが、たとえばつぎのような反応機構も考えられている¹⁾。すなわち、

常温（ただし 19°C 以上）では、水蒸気とカリウム

超酸化物の反応は

同時に $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ も生成される。さらに炭酸ガスが共存するときには、

としている。われわれの実験によれば(3)の反応は考

ることができない。

おわりにこの研究にあたり御指導をいただいた京都大学教授小寺熊三郎先生に心から感謝します。

文 献

- 1) *Chem. Abs.* 10766 b (1962).
A.H. Mel'nikov, T.P. Firsova, A.N. Molodkina, *Zh. Neorgan. Khim.* 7, 1228 (1962).
- 2) P. George, *Dis, Farad. Soc.* 2, 196 (1947).
- 3) M. Cohn, H.C. Urey, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 679 (1938).
- 4) A.O. Nier, *Phys. Rev.* 77, 789 (1950).
- 5) C.A. Bank, E.A.Th. Verdurmen, A.E. de Vries and F.L. Monerie, *J. Inorg. Nulc. Chem.* 17, 295 (1961).