コバルト(III)-EDTA 錯体の放射線分解における溶質濃度および pH の影響^{*1}

(昭和39年11月5日受理)

松浦二郎・篠原信好・滝沢正男†

コバルト(III)-EDTA に γ 線を照射すると中心金属は2価に還元され、同時にリガンドのEDTAも一部分解する。酸素存在および脱酸素溶液中における放射線分解収率 $G(-\text{Co(III)}-\text{EDTA})$ を溶質濃度および pH の関数として検討した。脱酸素系における $G(-\text{Co(III)}-\text{EDTA})$ は溶質濃度 ($1 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) に依存し、その濃度の増加とともに増加する。しかし pH (0.4~5) によってはほとんど影響されない。一方酸素存在系では $G(-\text{Co(III)}-\text{EDTA})$ は溶質濃度に依存すると同時に pH によっても大きく影響される。すなわち pH < 2 では $G(-\text{Co(III)}-\text{EDTA})$ の濃度依存性が大きい、pH < 3 では小さい。実験データから計算した溶質濃度極限の $G(-\text{Co(III)}-\text{EDTA})$ は脱酸素系では pH に関係なく 4.5 であった。酸素存在系における $G(-\text{Co(III)}-\text{EDTA})$ は pH 0.4~2 で 2.6, pH 2~3 で急に減少し、pH 3~6 で 1.6 であった。

1 序 論

金属キレート化合物の希薄水溶液に対するイオン化放射線効果とコバルト(III)-EDTA の放射線分解の化学量論的研究をとりあげてきた。本報では放射線効果の溶質濃度および pH による影響について検討したので、その結果を報告する。水溶液中でのイオン化放射線の作用で観測される溶質の分解収率は pH の変化によっていちじるしく影響されることはかなり以前から知られていた。たとえば乙酸、メチルアルコールの脱空気水溶液中での酸化生成物や水素の収率は酸性から中性になるにつれて急に減少する。しかしこれらの結果についてまだ十分な説明がされていない。著者らの結果も現在の段階では、pH の影響に関する実験結果を十分に説明し得ないけれども、この種の疑問を解決する一つのデータとして報告する。

2 実 験

2.1 照射試料

コバルト(III)-EDTA は前報¹⁾に記した方法により合成し、2回再結晶したものをを用いた。3回蒸留水でつくった種々の pH の溶液にコバルト(III)-EDTA を溶解し、 $10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の濃度範囲のものをつくり照射試料とした。実験は酸素存在系と脱酸素系の二つの場合について行ない、後者の場合はアルカリ性ビロガロール中を通した窒素ガスを約1時間通じることにより脱酸素した。pH の調整は硫酸カリウム-硫酸により行ない、つねに水溶液中の硫酸根の濃度が 0.4 mol/l になるようにした。なお試薬類はすべて特級品を使用し、照射試料調製用の蒸留水は、普通蒸留水をさらに硫酸酸性で過マンガン酸カリウムを加えて蒸留、さらに水酸化ナトリウムを加えて蒸留したものを用いた。

2.2 装 置

放射線源は前報同様理化学研究所の⁶⁰Co γ -線源(700 c)を使い、この実験に使用した線量率は $1.1 \times 10^{18} \sim 1.2 \times 10^{18} \text{ eV} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ である。pH 測定は東亜電波工業製ガラス電極 pH 計 HM-5A を使用した。

*1 この報文を“水溶液中におけるコバルト(III)-EDTA の放射線分解(第2報)”とする。

† Niro MATSUURA, Nobuyoshi SHINOHARA 東京大学教養学部化学教室、東京都目黒区駒場町

† Masao TAKIZAWA 理化学研究所放射線化学研究室、東京都文京区駒込上富士前町

1) 松浦, 篠原, 滝沢, 日化 84, 897(1963); この報文を“水溶液中におけるコバルト(III)-EDTA の放射線分解(第1報)”とする。

2.3 その他

コバルト(III)-EDTA の定量, 線量率の測定, および分解収率の求め方などは前報¹⁾と同じである。

3 実験結果

3.1 酸素存在系における分解収率

0.8N 硫酸中のコバルト(III)-EDTA の吸収スペクトルおよびそれを γ 線照射した場合の吸収スペクトルの変化については前報¹⁾に報告した。pH が大きくなっても吸収スペクトルに変化はなく、380 と 535 m μ に極大吸収がある。種々の pH のコバルト(III)-EDTA 溶液を照射するとこの二つの極大吸収は照射線量の増加とともに減少する。照射後、照射溶液の pH に変化はみられなかった。種々の濃度のコバルト(III)-EDTA を pH (0.4~5.0) をかえて照射し、照射線量と分解量との関係を酸素存在系について求めた。その一例として溶質濃度を一定 (10^{-3} mol/l) にし、pH をかえた場合の照射線量と分解量との関係を図1に示した。この図1のグラフの勾配から分解収率(G値)を求め、種々の pH について、溶質濃度とその濃度における分解収率の関係をグラフに書くと図2のようになる。図2からわかるように曲線の形が pH 2~3 の間で急にかわってくる。すなわち pH の小さいところでは G 値は溶質濃度にいちじるしく依存し、原点を通るなめらかな曲線であるが pH の大きいところでは G 値の溶質濃度

コバルト(III)-EDTA の初濃度: $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 酸素存在系
□: pH=1.0, ○: pH=2.0, ×: pH=3.0

図1 種々の pH におけるコバルト(III)-EDTA の分解量と照射線量との関係

図2 酸素存在系における溶質濃度と分解収率との関係

依存性はかなり少なくなる。

3.2 脱酸素系の分解収率

脱酸素系についても酸素存在系の場合と同様の実験を行った。種々の pH におけるコバルト(Ⅲ)-EDTA の分解量と照射線量の関係は図3のようになり照射線量と分解量とは比例する。図4は種々の pH について、コバルト(Ⅲ)-EDTA の濃度と G 値の関係を示したものである。脱酸素系の場合は酸素存在系と違って pH による曲線の変化はほとんどなく、ほぼ同じ曲線となる。酸素存在系と比較するために溶質濃度 10^{-3} mol/l の場合について図3に示した。これからわかるように酸素存在系では pH により、溶質濃度対 G 値の曲線がいろいろしく変化するのに対し脱酸素系では pH に関係なくほとんど同じ曲線を示す。

コバルト(Ⅲ)-EDTA の初濃度: 1.00×10^{-3} mol/l 脱酸素系
○: pH=2.0, ×: pH=3.0, △: pH=4.0

図3 種々の pH におけるコバルト(Ⅲ)-EDTA の分解量と照射線量との関係

4 考 察

4.1 無限濃度における分解収率

コバルト(Ⅲ)アコ・イオンに γ 線を照射すると $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ への還元が起り、その初濃度が $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-3}$ mol/l の範囲では溶質濃度および溶存酸素の有無に関係なく一定の還元収率 (G 値)

○: pH=2.0, ×: pH=3.0, △: pH=4.0
図4 脱酸素系における溶質濃度と分解収率との関係

2.3 を与える²⁾が、コバルト(Ⅲ)イオンが EDTA と錯塩を形成するとこのようすはかなり違ってくる。すなわち中心金属のコバルト(Ⅲ)はコバルト(Ⅱ)に還元され、同時にリガンドの EDTA も一部分解し、その $G(-\text{Co(III)Y}^-)$ は溶質濃度および溶存酸素によりいろいろしく影響される³⁾。ただし Y は EDTA を表わす。また pH が変わるとこの $G(-\text{Co(III)Y}^-)$ は変化する。図4に示したように脱酸素系では pH の変化に関係なく、ほぼ同じ溶質濃度対 G 値の曲線を示すが、図2の酸素存在系では脱酸素系と違って pH により曲線の形はかなり違ってくる。すなわち $\text{pH} < 2$ では原点を通るなめらかな曲線であるが、 $\text{pH} > 3$ になると $G(-\text{Co(III)Y}^-)$ の溶質濃度依存性が減少し、原点を通るなめらかな曲線でなくなる。溶質濃度の小さいときは水の放射線分解により生成するラジカルをすべて捕捉することができないので、溶質-ラジカル間の反応の他に分解生成物-ラジカル間の反応またはラジカルの再結合が起るためにこのような濃度依存性があらわれるが、溶質濃度が増加するにつれて後者の反応は減少し、 $G(-\text{Co(III)Y}^-)$ はある一定値に近づく。このようなところでは競合反応がないので分解機構の考察が容易になる。

無限濃度における $G(-\text{Co(III)Y}^-)$ はつぎのようにして求められる。図2の曲線 a および図4の曲線のように原点を通るなめらかな曲線はつぎの(1)式で表わせる。ただし G_1 , k は定数, $[S]$ は溶質濃度を表わす。

$$G(-\text{Co(III)Y}^-) = \frac{G_1}{1 + \frac{k}{[S]}} \quad (1)$$

(1)式を変形すると(2)式のようになり、 $G(-\text{Co(III)Y}^-)$ および $[S]$ のそれぞれの逆数をプロットすると直線になるのでこれを $1/[S] = 0$ に外挿することにより無限濃度における $G(-\text{Co(III)Y}^-)$ が求められる。

$$\frac{1}{G(-\text{Co(III)Y}^-)} = \frac{1}{G_1} + \frac{k}{G_1[S]} \quad (2)$$

図5は図2の曲線 a について $1/G(-\text{Co(III)Y}^-)$ 対 $1/[S]$ をプロットしたものである。

また図2における曲線 b, c はつぎの(3)式により表わされる。 k , G_2 は定数である。

2) 松浦, 篠原, 滝沢, 日化 86, 259(1965).

$$G(-\text{Co(III)}\text{Y}^-) = G_2 + \frac{G_1}{1 + \frac{k}{[S]}} \quad (3)$$

G_2 は曲線 b, c の切片で, これらの曲線を溶質濃度 0 に外挿することにより近似的に求められ, $G_2=0.36$ となる。この G_2 が現われるのは $\text{pH}>3$ で $G_2=0.36$ に相当するだけの量の溶質と反応しやすいラジカルができるためによるのか, あるいはその他の理由によるのか現在のところわからない。しかし著者が考察しようとしている溶質濃度無限における $G(-\text{Co(III)}\text{Y}^-)$ はつぎのようにして求め得る。

図5 $1/G(-\text{Co(III)}\text{Y}^-)$ 対 $1/[S]$ のプロット

$G_2=0.36$ を(3)式に代入し, 変形すると(4)式ようになる。

$$\frac{1}{G(-\text{Co(III)}\text{Y}^-) - 0.36} = \frac{1}{G_1} + \frac{k}{G_1[S]} \quad (4)$$

実験から得られた $G(-\text{Co(III)}\text{Y}^-)$ と $[S]$ を用いて $1/(G(-\text{Co(III)}\text{Y}^-) - 0.36)$ 対 $1/[S]$ をプロットすると図6に示したように直線となるので, これを $1/[S]=0$ に外挿することにより G_1 が求まる。したがって $\text{pH}>3$ の場合での溶質濃度無限における $G(-\text{Co(III)}\text{Y}^-)$ は G_1+G_2 となる。

図7は上述のようにして求めた $G(-\text{Co(III)}\text{Y}^-)$ を pH の関数として表わしたものである。

○: 図2の曲線 b, ●: 図2の曲線 c

図6 $1/(G(-\text{Co(III)}\text{Y}^-) - 0.36)$ 対 $1/[S]$ のプロット

○: 酸素存在系, ●: 脱酸素系

図7 $G(-\text{Co(III)}\text{Y}^-)$ と pH の関係

4.2 分解収率におよぼす溶存酸素の影響

コバルト(III)-EDTA 水溶液に γ 線を照射すると H , OH ラジカルはまずリガンドの EDTA を攻撃して脱水素反応が起こり, その結果ラジカルとなったリガンドから電子授容体である中心金属のコバルト(III)に電子が移動して中心金属が還元され, その生成物は $\text{Co(II)}\text{Y}^{2-}$ (Y^- は $\text{EDTA}(=\text{Y})$ の一部が分解したものを示す)であることを前報³⁾で述べ, また 0.8N 硫酸中でのコバルト(III)-EDTA の分解機構を化学量論的に考察した。

現在の段階では図6に示した pH および溶存酸素の有無による $G(-\text{Co(III)}\text{Y}^-)$ の変化を化学量論的に説明することはできないけれども, 前報³⁾の 0.8N 硫酸中におけるコバルト(III)-EDTA の放射線分解機構から考えて, pH の高いところでのコバルト(III)-EDTA の分解に寄与する可能な反応を定性的に考察してみる。

酸化性ラジカル OH は $\text{p}K_a \sim 10^{10}$ ⁴⁾ であるから pH の非常に高いところは別として, 少なくとも著者らが実験した pH 範囲では pH に関係なく OH の状態で存在し, また溶存酸素の影響も直接的にはうけない。したがってコバルト(III)-EDTA と OH との反応はすでに報告したりように溶存酸素の有無にかかわらず(5)式の反応を起すので, ここで問題になるのは還元性ラジカルで, これが溶存酸素の有無による $G(-\text{Co(II)}\text{Y}^-)$ の差のおもな原因と考えられる。

Allen らの H_2O^- の仮説⁵⁾によれば, pH の高いところで溶存酸素のある場合, 還元性ラジカルはつぎの(6), (7)式の反応が起る。

pH の低いところでは H_2O^- は(8), (9)式の反応により, HO_2 ラジカルを生成するが, pH が高くなると(8)式の反応よりも(6)式の反応が起りやすくなるために O_2^- が生成し, これが H^+ と(7)式のような平衡状態をつくる。

3) M. Koulkes, *Compt. rend.* **246**, 1203(1958).

4) "Comparative Effects of Radiation" Edited by M. Burton, J. S. Kirby-Smith, J. L. Magee, Writtem by C. J. Hochenadel (1960)p. 151.

5) Andries Hummel, A. O. Allen, *Radiation Research* **12**, 302 (1962).

酸素存在系では $p\text{H}$ の低いときにできる HO_2 , $p\text{H}$ が高くなっている O_2^- はともにつぎの(10), (11)式のように2分子消滅反応が起る。

これはつぎの理由によるものである。0.8N 硫酸中では HO_2 はすべて(10)式の反応により消滅することが実験的に確かめられた⁶⁾。したがって $p\text{H}$ の低いところでできる HO_2 は溶質と反応しない。反応(10)と(11)式とを比較した場合、反応(11)式は静電的反発力が働くために反応(10)式より遅いように思われるが Cazapski^{7)~10)} らによれば $k_{10}=1.2 \times 10^6 (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, $k_{11}=1.5 \times 10^7 (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ で反応(11)式は反応(10)式よりもはやい。このように反応(10)式にくらべ反応(11)式がはやいこと、および $\text{Co(III)}\text{Y}^- + \text{O}_2^-$ の反応は静電的反発力のために起りにくいことなどから $p\text{H}$ の高いところでも還元性ラジカルはすべて(11)式の反応により過酸化水素を生成して消滅する。結局酸素存在系では溶質の分解に寄与するのは酸化性ラジカルの OH のみで、還元性ラジカルは溶質と反応しない。なお酸素存在系における $p\text{H}$ 2~3 での $\text{G(-Co(III)Y}^-)$ の減少のおもな原因は水の分解によりできるラジカル収率の減少¹¹⁾によるものと思われる。

6) 松浦, 篠原, 滝沢, 未発表。

7) G. Cazapski, L. M. Dorbman, *J. Phys. Chem.* **68**, 1169(1964).

8) G. Cazapski, B. H. J. Bielski, *ibid.* **67**, 2180(1963).

9) J. H. Baxendale, *Radiation Research* **17**, 312(1963).

10) B. H. J. Bielski, E. Saito, *J. Phys. Chem.* **66**, 2266(1962).

一方脱酸素系では $\text{G(-Co(III)Y}^-)$ の大きいことから, OH のみがコバルト(III)-EDTA の分解に寄与すると考えたのでは $\text{G(-Co(III)Y}^-)$ を説明できない。還元性ラジカル H , H_2O^- はともに溶質と(12), (13)式の反応を起すと考えられる。

反応(12)式については生成する水素の定量により実験的に確かめ¹²⁾が, 反応(13)式も $\text{G(-Co(III)Y}^-)$ が $p\text{H}$ に関係なく大きな値をとるところから当然起っていると考えねばならない。結局脱酸素系では酸化性ラジカル OH と同様, 還元性ラジカル H , H_2O^- もコバルト(III)-EDTA を分解する。

$p\text{H} < 3$ で $p\text{H}$ の増加とともに水からのラジカル収率は減少する¹¹⁾が, 脱酸素系の場合この影響は現われない。この原因についてははっきりしたことはまだわからないけれども, おそらく2種類の還元性ラジカル H , H_2O^- の溶質または水からくる過酸化水素に対する反応性の差によるものであろう。

以上の考察はまだかなりの疑問点を残しているが, 前報¹⁾の0.8N 硫酸中でのコバルト(III)-EDTA の分解機構と比較検討した結果, 現在の段階では上述の諸反応を考えるのがもっとも妥当と思われる。目下生成物の定量を行なっているので引きつづき化学量論的考察を行なうつもりである。

本研究について御鞭撻, 御協力を賜った東京大学教養学部化学教室, および理化学研究所放射線化学研究室の各位に謝意を表す。

11) A. O. Allen, "The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solution" D. Van Nostrand Company, Inc. (1961) p. 47.

ピロリン酸の存在下における鉄(II)溶液の自動酸化

(昭 和 40 年 2 月 2 日 受 理)

内 海 誓 一 郎†・室 島 和 子††

ピロリン酸を含む酸性過塩素酸溶液($p\text{H}$ 2~3)中における鉄(II)の自動酸化反応を吸光度測定法によって研究した。鉄(II)の自動酸化はピロリン酸の存在で非常に促進される。反応速度は

$$-d[\text{Fe(II)}]/dt = k[\text{Fe(II)}](\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-})(\text{O}_2)$$

によって与えられ, 速度定数 $k=3.1 \times 10^2 \text{ l}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ の値が得られた。また反応系における溶存酸素の影響について検討した。脱酸素した鉄(II)溶液を溶存酸素を含んだピロリン酸溶液に加えた場合, 鉄(II)の酸化がはじまる前にある長さの誘導期間が認められた。一方脱酸素したピロリン酸溶液に溶存酸素を含んだ鉄(II)溶液を加えたときには誘導期間は認められなかった。

このような結果からこの系の自動酸化の開始反応として次式を考えた。

ただし pp はピロリン酸イオンを示す。 Fe(II)-O_2 で鉄はある程度3価の性質をもち, pp は3価と非常に錯体をつくりやすいため, 反応が右に進行して HO_2 ラジカルが生成される。

1 結 言

酸性水溶液中における鉄(II)の溶存酸素による自動酸化現象については, 比較的多くの研究があり, その反応機構については,

Weiss¹⁾ によるつぎの一連の素反応による説明が一般に認められている。

1) J. Weiss, *J. chim. phys.* **48**, C-6(1951).

† Seiichiro UTSUMI お茶の水女子大学理学部化学教室, 東京都文京区大塚町

†† Kazuko MUROSHIMA 現在 理化学研究所無機化学研究室, 東京都文京区駒込上富士前町