(日本化学会誌, 1976, (6), p. 886~894)

ニクロム酸アンモニウム水溶液の分光増感還元反応機構¹⁾

(1975 年 9 月 8 日 受理)

佐々木政子*・菊池 真一**・本多 健一***

エタノールあるいは 2-プロパノールなどの還元剤を含有するニクロム酸塩水溶液の光還元反応は、約 540 nm 以下の Cr(VI) の固有吸収光照射によって起こる。

本報では、メチレンブルー色素を用いて上記反応が分光増感できることを明らかにした。エタノールあるいは 2-プロパノールを還元剤とするニクロム酸塩水溶液の分光増感還元反応の相対量子収率は非常に低い。この反応系へエチレンジアミン-N, N, N', N'-四酢酸二アンモニウム塩を添加することによって還元反応の相対量子収率はいちじるしく上昇した。ニクロム酸アンモニウム水溶液のメチレンブルーによる分光増感還元反応は、Cr(VI) の固有吸収に基づく反応と異なり、Cr(VI) の励起状態を通る反応ではなく、メチレンブルーの光励起によって生成するロイコメチレンブルーが Cr(VI) を還元する反応であることを、光化学的に生成させたロイコメチレンブルーと Cr(VI) とを窒素ガス雰囲気下で反応させ、実験的に明らかにした。エタノール (あるいは 2-プロパノール) とエチレンジアミン-N, N, N', N'-四酢酸二アンモニウム塩をともに含有する系のロイコメチレンブルーの生成効率および分光増感の相対還元量子収率は、エタノールおよびエチレンジアミン-N, N, N', N'-四酢酸二アンモニウム塩を単独に含有するそれぞれの系で得られる収率を単純に加えた値より大きくなり、超加成性を示した。実験結果から、分光増感還元反応速度は、Cr(VI) 濃度に対して 0 次となり、メチレンブルーの光吸収、還元剤の種類および濃度に依存することが示された。各反応系の実験結果を説明できる反応式を提案した。

1 緒 言

著者らはこれまでにニクロム酸塩水溶液²⁾ およびその感光膜³⁾ を用いてニクロム酸塩の固有吸収に基づく光還元反応について報告してきた。本報ではニクロム酸塩の光還元反応の分光増感について報告する。

ニクロム酸塩水溶液の光還元反応の分光増感は、これまでほとんど検討されておらず、Oster ら⁴⁾ の研究がみられる程度である。Oster らはニクロム酸塩水溶液にトリエタノールアミンを添加し、リボフラビンを増感色素とする系で可視光照射を行ない反応液が緑色に変化したことから、Cr(VI) が Cr(III) へ還元されること

を観測した。しかし Oster らの研究は、Cr(VI) の固有吸収 (長波長端は約 540 nm) を含む 400 nm 以下の可視光を用いて行なわれており、Cr(VI) の固有吸収に基づく反応が加わっている可能性があり、厳密には分光増感反応とはいえない。

本報では、これまで Cr(VI) の固有吸収波長域で光還元反応を検討してきた系、すなわちエタノール (以下 EtOH と略記する)、2-プロパノール (以下 i-PrOH と略記する) などを還元剤として含有するニクロム酸塩水溶液を用いて、光還元反応の増感色素による分光増感を検討した。増感色素としては、その可視域の吸収帯が Cr(VI) の固有吸収と重なりをもたないメチレンブルー (以下 MB と略記する) をつぎに述べる理由から用いた。塩基性 (チアジン系) 色素である MB は、古くからその光還元反応が研究⁵⁾ されており、また可逆的な酸化-還元電位を示す色素として生物学方面⁶⁾ にも広く用いられるなど、光化学反応性がある程度解明されていること、さらに MB は、He-Ne レーザー光 (633 nm) に対応する吸収帯を有するため、その実用的見地⁷⁾ をも考慮して選択された。

測定結果から、EtOH, i-PrOH などを含む反応系の分光増感還元反応は、相対還元量子収率が低いが可能であり、エチレンジアミ

1) この報文を“ニクロム酸塩感光剤の分光増感(第1報)”とする。

* 東海大学情報技術センター, 259-12 平塚市北金目

** 東京写真大学工学部, 243-03 厚木市飯山

*** 東京大学工学部, 113 東京都文京区本郷

2) 佐々木政子, 菊池真一, 工化, 70, 2107(1967); 72, 148(1969); M. Sasaki, K. Honda, S. Kikuchi, *Bull. Soc. Photo. Sci. Tech. Jpn.*, No. 20, 18(1970); 佐々木政子, 野崎彰雄, 本多健一, 菊池真一, 日化, 1972, 302; 佐々木政子, 倉橋哲生, 本多健一, 菊池真一, 日化, 1972, 1376.

3) M. Sasaki, K. Honda, S. Kikuchi, *Bull. Tech. Assoc. Graph. Arts Jpn., Overseas*, No. 2, 1(1971); M. Sasaki, K. Honda, *ibid.*, No. 3, 25(1972).

4) G. K. Oster, G. Oster, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5543(1959).

5) G. Holst, *Z. Phys. Chem.*, A 179, 172(1937); A 182, 231(1938) など。

6) W. H. Clark, *Chem. Rev.*, 2, 127(1925) など。

7) T. Kubota, T. Ose, M. Sasaki, K. Honda, *Appl. Opt.*, 15, 556(1976)。

ン-N, N', N'-四酢酸二アンモニウム塩 (以下 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ と略記する) などを添加することによって還元相対量子収率のいちじるしい上昇が行なえることを明らかにした。また EtOH, *i*-PrOH を含まず, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ のみを含有するニクロム酸アンモニウム水溶液の分光増感還元反応を詳細に検討し, この反応系の MB による分光増感還元反応は, Cr(VI) の固有吸収に基づく反応と異なり, Cr(VI) の励起状態を通過せず, MB の還元体であるロイコメチレンブルー (以下 LMB と略記する) が Cr(VI) を還元する反応であることを明らかにした。

2 実 験

使用した試薬類はすべて市販特級品である。反応溶液 3 ml を光路長 1 cm ($1 \times 1 \times 4 \text{ cm}^3$) の石英セルに満たし, 窒素ガスを飽和させたのち密封し, 恒温セルホルダー (25°C) 中に置き, 溶液をかきまぜながら光照射を行なった。光源には 500 W キセノン灯 (ウシオ電気製) を用い, 色ガラスフィルター (V 057, 東芝製) を組み合わせ, ニクロム酸アンモニウムの固有吸収域をカットし, MB のみが吸収する 570 nm 以上長光を照射した。光照射前・後の吸収スペクトル変化を自記分光光度計 (MPS-50, 島津製) を用いて測定した。Cr(VI) の反応量は, 0.2 N 水酸化ナトリウム溶液を用い常法により比色定量した。反応溶液は主として $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : 5 \times 10^{-5}$, MB : $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH=4.10, 4.95) として調製した。LMB と Cr(VI) との反応は, 窒素ガスを満たしたドライボックス中で行ない, 窒素ガスの飽和度は溶存酸素計をドライボックス中にセットして監視した。

3 結 果

3.1 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と MB 水溶液の吸収スペクトル

図 1 に $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液 ($5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, pH=4.95) (1) と MB 水溶液 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, pH=4.95) (2) の吸収スペクトルを示す。 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 希薄水溶液は, 350 および 440 nm 付近に極大をもつクロム酸水素イオン (HCrO_4^-)⁹⁾ に基づく吸収帯を示す。エタノールなどの還元剤が共存すると, この二つの吸収帯の光吸収によって $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ は Cr(VI) から Cr(III) へ還元さ

Fig. 1 Absorption spectrum of ammonium dichromate (1) and of Methylene Blue (2) in aqueous solution

pH=4.95 ($\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ buffer soln.) at 25°C

れる⁹⁾。しかし, この Cr(VI) の固有吸収帯より長波長光を照射しても光還元は起こらない。一方, MB の水溶液は 670 nm 付近に吸収極大を, 620 nm 付近に肩を示す。前者は MB のモノマーバンドに, 後者はダイマーバンドに帰属¹⁰⁾されている。 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と MB とを含有する水溶液の吸収スペクトルは, 同一 pH 値における $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液と MB 水溶液の吸収スペクトルを単純に加えたものに等しく, この場合, HCrO_4^- の 440 nm 付近の吸収極大は MB の吸収にかくされてしまう。

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と MB を含有する水溶液 (pH=4.10, 4.95) に 570 nm 以上長光を照射したところ, 吸収スペクトル変化は認められなかった。また未脱気系においても同じ結果を得た。

3.2 EtOH あるいは *i*-PrOH を含有する $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液の MB による分光増感反応

図 2 に溶液組成 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : 5 \times 10^{-5}$, EtOH : 3, MB : $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の水溶液 (pH=4.95) に 570 nm 以上長光を照射した場合のスペクトル変化を示す。光照射 60 分後に $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の初濃度の約 8% が還元された。これよりこの反応系は光還元の分光増感が可能であると判明したが, その相対還元量子収率は低い。Cr(VI) の減少にともなう Cr(III) の生成は, Cr(III) の吸光係数が小さく⁹⁾, その吸収帯が MB のそれと重なりをもつため, 吸収スペクトルからは観測できない。Cr(VI) の減少にともなって, MB の退色とその吸収極大の短波長側への小さい移動が観測され, また 410~600 nm 間で吸収がわずかに増大する。MB の退色とその吸収極大のブルーシフトは, Cr(VI) の還元にともなって, MB も不可逆分解することを示唆する。なお未脱気系では同

Fig. 2 Change in absorption spectrum arising from Methylene Blue-sensitized photoreduction of aqueous ammonium dichromate solution containing EtOH and MB

$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[\text{MB}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$,
 $[\text{EtOH}] = 3 \text{ mol/l}$
 pH=4.95, at 25°C

— : Before irradiation,
 --- : After 60 min of irradiation

Reducing agent

EtOH

$\Delta \text{Cr(VI) as HCrO}_4^-$	8.0×10^{-6}
ΔMB	1.4×10^{-6}
Δ : (mol/l/min) after 60 min of irradiation.	

8) A. Carrington, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, 1960, 889; N. Bailey, A. Carrington, K. A. K. Lott, M. C. R. Symons, *ibid.*, 1960, 290.

9) 佐々木政子, 菊池真一, 工化, 70, 2107(1967).

10) E. Rabinowitch, L. F. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 69(1941).

一反応条件において、Cr(VI) の還元量は減少し、MB の退色量は増加する。図2下に光照射 60 分後の Cr(VI) の還元消費量と MB の退色量を示した。MB の退色量は、分解生成物の吸収は MB の吸収にほとんど影響しないと仮定し、MB の吸収極大の減少から求めた。ここで Cr(VI) と MB の反応量を比較すると、MB の退色量の約 5 倍量 (モル濃度として) の Cr(VI) が還元されている。MB の退色は不可逆分解によるものとする、MB は Cr(VI) の還元反応において増感色素として作用し、再生されることを意味している。Cr(VI) の還元量と MB の退色量は溶液の pH に依存し、pH 上昇にともなう前者は増加するが、後者はわずかに減少する。また *i*-PrOH を還元剤とした場合は、EtOH を用いた場合とほとんど同様の結果を与えた。

3.3 EtOH (あるいは *i*-PrOH) と $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ を含有する $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液の MB による分光増感還元反応

Oster ら⁴⁾は金属イオン (Fe^{3+} , Ti^{4+} , Cu^{2+} , CrO_4^{2-} , Ag^+ など) のプロフラビンによる還元反応をトリエタノールアミン (TEA) の存在下で行なっている。そこで前に述べた反応系 (前節 3.2) に TEA を添加して、Cr(VI) の相対還元量子収率の上昇を試みた。溶液組成 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 5×10^{-5} , EtOH: 3, MB: 1×10^{-6} mol/l として、TEA 濃度を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ mol/l として添加し、光還元を検討した。Cr(VI) の還元量は、TEA: $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/l 濃度の添加で、未添加の場合の約 20%, 1×10^{-2} mol/l 添加によって約 50% 増加した。一方、MB の退色は TEA を添加しない場合に比べてわずかに低下した。Cr(VI) の相対還元量子収率は、TEA の添加によって期待したほど上昇しなかった。このため、TEA に類似した数種の化合物、ホルムアミド (FA), *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF), $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ を用いて添加効果を調べた。前記反応系に TEA のかわりにこれらの化合物を 1×10^{-3} mol/l 添加し、Cr(VI) の相対還元量子収率を比較した。

相対値 11 12 16 130

ここにみるように、 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ が相対還元量子収率の顕著な上昇を与えたが、DMF, FA は TEA とほとんど同程度の効果しか示さなかった。

3.4 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ を含有する $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液の MB による分光増感還元反応

$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ は Cr(VI) の相対還元量子収率の上昇に役立つことがわかったので、 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ の作用を明らかにするために、前記反応系から EtOH, *i*-PrOH を除いて検討した。 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と MB はこれまでと同一濃度とし、 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ を 1×10^{-3} mol/l 添加した場合の吸収スペクトル変化を図3に示す。10 分光照射によって、Cr(VI) は初濃度の 26% が還元された。同一反応条件で EtOH: 3 mol/l の場合は 5.4% が還元されるにすぎない。また MB の退色は $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ 添加の場合ほとんど観測されない。なお分光増感還元過程で $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ が消費されることは、紫外部の吸収変化から確認したが、反応生成物の同定は行なわなかった。さらに未脱気系でこの反応を同一反応条件下で検討すると、Cr(VI) の還元量の減少と MB の退色が観測される。ここで $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ が Cr(VI) の固有吸収光照射によってどのように反応するか検討した。 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ (1×10^{-3}

Fig. 3 Change in absorption spectrum arising from Methylene Blue-sensitized photoreduction of aqueous ammonium dichromate solution containing $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ and MB

$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 5 \times 10^{-5}$ mol/l, $[\text{MB}] = 1 \times 10^{-6}$ mol/l,
 $[(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}] = 1 \times 10^{-3}$ mol/l
 pH=4.95, at 25°C
 — : Before irradiation,
 --- : After 10 min of irradiation

Fig. 4 Photoreduction rates of Cr(VI) with various reducing agents

$[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 5 \times 10^{-5}$ mol/l, $[\text{MB}] = 1 \times 10^{-6}$ mol/l,
 $[\text{EtOH}] = 3$ mol/l, $[i\text{-PrOH}] = 3$ mol/l,
 $[(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}] = 1 \times 10^{-4}$ mol/l
 pH=4.95, at 25°C

	Reducing agent	k ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
1	EtOH	0.22×10^{-6}
2	<i>i</i> -PrOH	0.42×10^{-6}
3	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$	2.60×10^{-6}
4	EtOH $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$	7.42×10^{-6}
5	<i>i</i> -PrOH $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$	11.60×10^{-6}

mol/l) を含む $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (5×10^{-5} mol/l) 水溶液に、Cr(VI) の固有吸収光 (UV-D2 東芝ガラスフィルター使用, λ_{max} 365 nm) を照射しその変化をみた。Cr(VI) の還元量は、同一光照射条件で還元剤として EtOH (3 mol/l) を用いた場合の約 1/50 以下となり、無視し得る程度であった。これより、 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ は光励起された Cr(VI) に対して還元剤として作用せず、EtOH, *i*-PrOH などとは異なる反応性をもつことが明らかとなった。

3.5 分光増感還元反応速度

以上の分光増感還元が観測された反応系について、Cr(VI) の

Fig. 5 Photoreduction rates of Cr(VI) with $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ of various concentrations

$[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[\text{MB}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
 $\text{pH} = 4.95$, at 25°C

	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ (mol/l)	k ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
1	1×10^{-4}	0.05×10^{-5}
2	5×10^{-4}	0.17×10^{-5}
3	1×10^{-3}	0.37×10^{-5}
4	5×10^{-3}	1.23×10^{-5}
5	1×10^{-2}	1.49×10^{-5}

還元反応速度を比較した。図4に測定の一例を示す。ここで溶液組成は $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : 5 \times 10^{-5}$, $\text{MB} : 1 \times 10^{-5}$, EtOH または $i\text{-PrOH} : 3$, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta} : 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $\text{pH} = 4.95$ (25°C) とした。Cr(VI) の還元反応速度は、初期 Cr(VI) 濃度に対し0次となり、光強度、還元剤の種類および濃度に依存する。Cr(VI) 濃度に対して0次であるが、反応系によって反応速度は異なる。また EtOH と $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ あるいは $i\text{-PrOH}$ と $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ のように2種類の還元剤を含有する系では、Cr(VI) の還元速度に超加成性—— EtOH , $i\text{-PrOH}$, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ が単独系であるときに示される還元速度のそれぞれの値を加えた値より大きい値——が観測された。なお Cr(VI) の還元速度が遅い1, 2の系では Cr(VI) の還元とともに MB の退色が起こる。一方、3の系では MB の退色はほとんど観測されない。還元剤組成として、1と3, 2と3を加えた系4と5では、Cr(VI) の還元を超加成性がみられるが、MB の退色にも還元剤の違いに基づく効果がみられ、MB の退色は1, 2にくらべいちじるしく減少した。

3.6 分光増感還元反応速度の還元剤濃度依存性

EtOH , $i\text{-PrOH}$ を還元剤とする系については、前節3.5でみたように反応速度はきわめて小さく、濃度依存性は明らかにできなかった。 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ の場合は明らかな濃度依存性を示し、濃度の増加とともに還元速度が増大した(図5)。Cr(VI) の還元によって Cr(III) が生成するが Cr(III) は生成と同時に EtOH , $i\text{-PrOH}$, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ ¹¹⁾¹²⁾ などと錯体を形成する可能性がある。しかし Cr(III) の edta 錯体は常温ではその生成速度がきわめて遅く¹³⁾、また実験は還元剤濃度大過剰として行っており、この反応において錯体生成反応は無視してよいと考える。

11) M. T. Beck, I. Bárdi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 29, 283(1961).

12) 大橋弘三郎, 山本勝巳, 飯田茂平, 日本化学会第30春季年会講演予稿集, 3D09, p. 396(1974).

3.7 ロイコメチレンブルー (LMB) の生成と LMB の吸収スペクトル

反応機構の一つとして、励起 MB から基底状態の Cr(VI) を還元し得る反応種が生成する場合は考えられる。励起 MB から生成し、Cr(VI) の還元剤となり得る反応種として、MB の還元体である LMB が考えられる。Oster¹⁴⁾は Fe^{3+} の色素増感還元反応は、光還元された色素(ロイコ体)と Fe^{3+} との反応であると推定しているが、ロイコ体と Fe^{3+} との反応を直接観測していない。以上の考察から、これまで述べた分光増感可能な反応系に LMB が生成するか、また LMB が生成する場合、Cr(VI) を還元するかどうかをつぎに検討した。3.6までに測定した分光増感可能な反応系に LMB が生成するかどうかを明らかにするために、反応系から Cr(VI) を除き、 EtOH , $i\text{-PrOH}$, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ などの還元剤と MB のみを含有する水溶液を用い、窒素ガスを飽和させ、570 nm 以上の MB の吸収光を照射した。いずれの系でも、LMB の生成がその吸収スペクトル変化から確認された。図6に $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ を還元剤とした場合の例を示す。この反応条件下では10分光照射により、MB の90%が LMB として生成した。図から明らかなように、MB は光照射によって退色し、それとともに LMB^{14)~18)} が生成する。MB の消失とともに、単純に LMB が生成することは、約269, 338 nm に等吸収点を示すことから明らかである。LMB は257 nm 付近に吸収極大をもち、340~400 nm にかけて小さい吸収を示す。MB の減少量から LMB の257 nm での吸収係数を求めると、

$$\epsilon_{257} = 3.10 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Fig. 6 Formation of Leucomethylene Blue from Methylene Blue under irradiation

—: Before irradiation, ---: After irradiation
 $[\text{MB}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
 at 25°C

$\text{pH} = 4.95$, under N_2 atmosphere,

Leucomethylene Blue: $\lambda_1 = 257 \text{ nm}$ ($\epsilon_{257} = 3.1 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Methylene Blue: $\lambda_2 = 297 \text{ nm}$ ($\epsilon_{297} = 4.9 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

13) 上野景平, “キレート滴定法”, 改訂第14版, 南江堂(1972) p. 294.

14) G. Oster, N. Wotherspoon, *J. Chem. Phys.*, 22, 157 (1954).

15) G. Oster, N. Wotherspoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4836(1957).

16) 小泉正夫, “光化学概論”, 朝倉書店(1963)p. 346.

17) H. Obata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 34, 1057(1961).

18) 小泉正夫, 日化, 90, 117(1969)など.

Table 1 Efficiency of Leucomethylene Blue formation in various reaction systems

Reducing agents (mol/l)	EtOH (3)	i-PrOH (3)	(NH ₄) ₂ H ₂ edta (1×10 ⁻³)	EtOH+(NH ₄) ₂ H ₂ edta (1×10 ⁻³)
$\Delta A_{257\text{ nm}}$	0.001	0.009	0.254	0.323
Relative value	0.4	3.9	100	127

MB: 1×10^{-5} mol/l, pH=4.95, under N₂ atmosphere, at 25°C.

ΔA : Difference of absorbance.

となる。LMB は窒素雰囲気、光照射下できわめて安定であるが暗所で MB へ再生され¹⁵⁾、また LMB の吸収光 (UV 光) または酸素と反応して MB へ再生する¹⁶⁾ことが知られている。これらの反応性は本実験でも確認された。ここで還元剤の差異に基づく LMB の生成効率を比較する。表 1 に溶液組成, MB: 1×10^{-5} mol/l, EtOH (または i-PrOH) は 3 mol/l, (NH₄)₂H₂edta は 1×10^{-3} mol/l, pH=4.95 として同一条件で光照射した場合の LMB の生成量を LMB の吸収極大 (257 nm) の吸光度 ($\Delta A_{257\text{ nm}}$) で比較した。表中の相対値は (NH₄)₂H₂edta を還元剤とした系の生成量を 100 として示した。なお EtOH (i-PrOH) を含有する系では, LMB の生成量が小さく, 明瞭な吸収ピークが観測できないので, LMB の λ_{max} 257 nm における吸光度の増加から求めた。またこの系では MB の非可逆退色が観測された。表 1 から明らかなように, 分光増感反応において, 大きい相対還元量子収率を与える (NH₄)₂H₂edta を含有する系では LMB の生成量が大きく, 低い相対還元量子収率を与える系では LMB の生成量もきわめて小さい。また EtOH と (NH₄)₂H₂edta をともに加えた系では, 分光増感還元速度にみられたように, LMB の生成にも超加成性が観測された。

3.8 Cr(VI) と LMB の反応

Cr(VI) の還元と LMB の生成には相関性のあることがわかったので, つぎに Cr(VI) と LMB の直接反応を試み, Cr(VI) の還元と MB の再生が観測できるか検討した。LMB は酸素によって MB へ再生されるから, 窒素ガスを満たしたドライボックス中で, 光照射によって生成させた LMB 溶液と脱酸素してある (NH₄)₂Cr₂O₇ 水溶液を混合反応させた (25°C)。ドライボックス中の脱酸素状態は溶存酸素計で監視し, 0.2 ppm 以下とした。Cr(VI) 溶液と LMB 溶液の反応手順はつぎのとおりである。

(1) Cr(VI) 水溶液

(NH₄)₂Cr₂O₇: 2×10^{-5} mol/l の CH₃COOH-CH₃COONa buffer soln., pH=4.95 として窒素ガスを飽和させたもの。

(2) LMB 水溶液

MB: 2×10^{-5} mol/l, (NH₄)₂H₂edta: 2×10^{-3} mol/l の CH₃COOH-CH₃COONa buffer soln., pH=4.95 に窒素ガスを飽和させたのち, 20 分光照射して調製。LMB の生成は吸収スペクトルで確認。

(1) 液と (2) 液をドライボックス中で等容量 (各 2 ml) 混合させる。混合前後の Cr(VI) 量を比色定量した。また混合によって LMB はすべて MB に再生された。なお未照射および混合操作中の LMB の MB への再生量はプランクテストを行なって補正した。このときの再生量は混合反応によって再生された MB 量の約 1/10 以下であった。

Fig. 7 Regeneration of Methylene Blue by mixing reaction of Leucomethylene Blue and Cr(VI) under N₂ atmosphere at 25°C

1: Before irradiation

2: After 20 min of irradiation

3: After mixing of Leucomethylene Blue and Cr(VI)

上記(1)液と(2)液の等量混合によって, 消費された Cr(VI) (HCrO₄⁻として)と再生された LMB とのモル比はつぎのようになる。

$$\text{HCrO}_4^- : \text{LMB} = 1 : 1.25$$

LMB は 2 電子還元¹⁶⁾¹⁸⁾で生成すること, Cr(VI) は 3 電子還元で Cr(III) を生成することを考慮して, 反応式はモル比として, 2:3 が比較の実験値に近いことになる。図 7 に(2)液の未照射時の MB の吸収スペクトルと, 光照射によって生成した LMB 吸収スペクトルおよび(1)液との等容量混合によって MB が再生されるようすを示した。この実験から, LMB が Cr(VI) を還元し, このとき LMB は MB へ再生されることが確認された。

4 考 察

3 の実験結果に基づいて, 以下に反応機作を検討する。ここで MB による Cr(VI) の分光増感還元反応は, つぎのいずれかの機作によって起こると仮定する。

(1) 励起 MB が基底状態の Cr(VI) を直接還元する反応。

(2) 励起 MB から Cr(VI) へのエネルギーあるいは電子移動によって Cr(VI) が励起され, 励起 Cr(VI) が還元剤などと反応して還元される反応。

(3) 励起 MB と第三物質 (たとえば還元剤) との反応生成物が基底状態の Cr(VI) を還元する反応。

などである。ここで基底状態の MB と基底状態の Cr(VI) は反応しないことが必要である。

反応が(1)の機作で進むとすれば, 励起色素は還元剤として作用するから, 色素の酸化生成物が生成すると考えられる。(1)の反応として

を仮定すると, Cr(III) 化合物¹⁹⁾および MB 酸化体²⁰⁾はいずれも安定な化合物として生成すると考えられる。(1)が進行するとす

19) R. Tsuchida, M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 13, 471(1938); 樋田竜太郎, 小林正久, 日化, 64, 1268 (1943); A. Kissand, C. Sandorfy, *Rev. Sci.*, 87, 37 (1949).

20) H. J. Coon, "A Handbook on the Nature and Uses of the Dyes Employed in the Biological Laboratory", 7th Ed., The Williams & Wilkins Co. (1961)p. 103.

れば、吸収スペクトル変化が観測されるはずである。しかし、3.1において、光照射によるスペクトル変化は認められなかった。以上から、分光増感還元反応が(1)の機作で起こる可能性は小さいと示唆される。

(2)の機作で進むとすれば、

の過程が成立しなければならない。吸収極大の位置からみて、MBの励起一重項エネルギーは約2 eVであり、Cr(VI)の固有吸収帯の励起には約3 eVが必要である。すなわち一重項一重項の直接エネルギー移動は困難といえる。MBの励起エネルギー程度のCr(VI)の三重項が存在すれば、上記過程は起こり得るが、Cr(VI)の三重項エネルギーは不明であり判断できない。一方、(2)の機作をとる場合、Cr(VI)*と還元剤との後続反応は、Cr(VI)の固有吸収で生ずる光化学反応に類似すると考えられる。EtOHや*i*-PrOHなどはCr(VI)*と反応し、高い相対還元量子収率を与えるが²¹⁾、3.2の結果は、これらの還元剤が分光増感反応でほとんど有効に作用せず、その相対還元量子収率が非常に低いことを示している。また3.4から、(NH₄)₂H₂edtaは分光増感還元反応において高い相対還元量子収率を与えるが、光励起されたCr(VI)に対して、還元剤として作用しないことが明らかになった。以上から、分光増感還元反応は、Cr(VI)の励起状態を通る(2)の機作をとらないと考えてよい。

(3)の機作をとる場合は、Cr(VI)を還元し得る反応生成物が励起MBの光化学反応によって生成しなければならない。3.7から、MB、(NH₄)₂H₂edtaを含有する反応系には、MBの吸収光照射によって、LMBが生成すること、さらにこのLMBの生成量とCr(VI)の相対量子収率との間には相関があると判明し、LMBがCr(VI)を還元するという反応機作(3)が示唆される。さらに3.8から、LMBがCr(VI)を還元する反応が確認され、(NH₄)₂H₂edtaを含有する反応系のMBによる分光増感反応は、LMBによるCr(VI)の還元反応であることが明らかとなり、この系での分光増感還元反応は、(3)の機作で進行すると結論される。

ここでLMBはセミキノンを通して生成する¹⁸⁾²¹⁾と考えられる。このため分光増感還元過程に生成するセミキノンがCr(VI)を直接還元する可能性も考えられ、つぎのような測定を試みた。回転リングディスク電極法²²⁾を用い、3.7のLMBが生成することを確認した反応系で、窒素ガス飽和条件下でセミキノンの検出を試みたが検出できなかった。また分光増感反応において、還元剤濃度はCr(VI)濃度に対して大過剰にしてあることも考慮すると、セミキノンの後続反応——セミキノンの不均化反応、還元剤との反応などに基づくLMB生成反応——は非常にはやく、この反応はセミキノンとCr(VI)との直接反応に優先すると考えられる。さらに分光増感反応は未脱気系でも起こることを加味すると、セミキノンとCr(VI)との直接反応の可能性は小さく、分光増感還元反応はLMBによるCr(VI)の還元反応であると説明してよい。

なおここでEtOHや*i*-PrOHを還元剤として含有する反応系で観測される、Cr(VI)の還元にとまらぬMBの退色と吸収極大のブルーシフトについてふれておく。このMBの退色と吸収極大のブルーシフトは、MBの不可逆分解がこの系で生じていることを示唆する。MBはEtOH、*i*-PrOHなどの水素供与性の大きい還元剤の共存下で、光照射によって脱メチル反応やチアジン核の開裂を起こすことが知られている^{21)23)~28)}。また光脱メチル反応²⁹⁾²⁴⁾によってチオニン類似物質²⁶⁾が生成するが、脱メチルは段階的に進行し、それとともなって吸収極大がブルーシフトする。さらにチアジン核の開裂²⁴⁾にとまらぬMBは退色することが知られている。これらの事実から、EtOH、*i*-PrOHを含む反応系で観測されたMBの吸収スペクトル変化は、Cr(VI)の分光増感還元過程にMBの光脱メチル反応やチアジン核の開裂がともなうことを示している。

ここで以上の考察に基づいて、反応式を導出し検討する。

(I) Cr(VI), MB, (NH₄)₂H₂edta 反応系

この反応系では3.4、3.5からつぎの観測結果を得ている。(a) LMBの生成効率大、(b) Cr(VI)の相対還元量子収率大、(c) MBはほとんど退色されない。3.8からMBが光照射によってLMBに変化し、生成したLMBがCr(VI)を還元し、自身はMBへ再生される。(c)からLMBは高収率でMBへ再生されるとしてよい。以上から、LMBの生成はセミキノンを通り、セミキノンの不均化反応および(NH₄)₂H₂edtaとセミキノンとの反応によって生成する²⁹⁾と仮定する。MBの励起状態は三重項¹⁸⁾²¹⁾で反応するとしてよいであろう。以上から反応式をつぎのように考える。

上式において、MB：メチレンブルー、MB*：MBの三重項励起状態、(NH₄)₂H₂edta 酸化体：(NH₄)₂H₂edtaの酸化生成物、Sem_{MB}：MBのセミキノン、LMB：MBのロイコ体、*k*₁：一重項(S)から三重項(T)への遷移確率(φ_{S→T})を含む三重項の生成効率、*k*₋₁：T状態の失活をそれぞれ示す。また(1)~(5)式において、MB*のMBによる失活は除いてある。これは実験系のMB

21) S. Kato, M. Morita, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**, 117(1964).

22) 藤永太一郎, 化学, **23**, 259(1968); A. N. Frumkin, L. N. Nekrasov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **129**, 115 (1959) など。

23) Y. Usui, H. Obata, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 1049(1961).

24) 吉田善一, 風間清司, 工化, **59**, 1418(1956); **60**, 190 (1957).

25) 平島恒亮, 真鍋 修, 檜山八郎, 工化, **67**, 36(1964).

26) 文献 20) の p. 93.

27) P. A. Hamilton, J. L. Lambert, *Anal. Chem.*, **43**, 618 (1971).

28) N. Wotherspoon, G. Oster, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3992(1957).

29) T. Iwaoka, S. Niizuma, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2786(1970).

濃度が低いこと, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ が存在する系では MB^* と MB の反応確率が小さい¹⁸⁾ので考慮しない。(1)~(5)式を用いて, Cr(V) の還元反応速度式として定常状態近似によって次式を得る。

$$\frac{-d[\text{Cr(V)}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}] I_0 \{1 - \exp(-\epsilon[\text{MB}]l)\}}{k_{-1} + k_2 [(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}]}$$

上式から Cr(V) の還元反応速度は Cr(V) 濃度に対して 0 次となり, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ 濃度, MB 濃度, 光強度, セミキノンの生成速度 (すなわち LMB の生成速度) などに依存することが示され, 実験結果とよい一致をみた。

ここで上式右辺を k とおき変形すると,

$$\frac{1}{k} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2 I_0 \{1 - \exp(-\epsilon[\text{MB}]l)\}} [(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}]^{-1} + \frac{1}{k_1 I_0 \{1 - \exp(-\epsilon[\text{MB}]l)\}}$$

となる。図 5 の結果を使ってこの関係をプロットすると, 図 8 に示すように $1/k = 0.23 \times 10^3 [(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}]^{-1} + 0.42 \times 10^6$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}$) の直線を得る。これから, $k_{-1}/k_2 = 5.48 \times 10^{-3}$, すなわち $k_2 \gg k_{-1}$ となり, セミキノンの高収率で生成することが示される。なお分光増感還元過程で $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ が消費されることは実験で明らかにしたが, 反応生成物の同定は行なわなかった。 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ の酸化生成物としては, アミン酸化物¹⁷⁾³⁰⁾³¹⁾などが生成するものと考えられる。以上仮定した反応式は, 実験結果とよく一致し, この反応系の分光増感還元反応はこの式で説明してよいと結論される。

(II) Cr(VI) , MB , EtOH (あるいは $i\text{-PrOH}$) 反応系

この系では 3.2, 3.5 からつぎのことがわかっている。(a) LMB の生成効率が非常に低い。(b) Cr(V) の相対還元量子収率が低い。(c) Cr(V) の還元とともに MB の不可逆退色がある。以上の結果に基づいて反応機作を考察する。まず励起

Fig. 8 Relation between photoreduction rate and concentration of $[(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}]$

$[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ $[\text{MB}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
pH=4.95, at 25°C

$1/k = 0.28 \times 10^3 [(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}]^{-1} + 0.42 \times 10^6 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min})$

30) H. Obata, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 30, 136 (1957).

31) N. V. Sidgwick, "Organic Chemistry of Nitrogen", Oxford Univ. Press, N. Y. (1937) Ch. 6.

MB と EtOH との反応についてみる。 MB^* はここでも三重項とする。この反応系では MB^* と EtOH との反応として, (1) LMB の生成と, (2) MB の不可逆分解とを考えねばならない。 LMB の生成は, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ の場合と異なり, EtOH とセミキノンは反応しない¹⁷⁾¹⁸⁾と考え, セミキノンの不均化反応によってのみ LMB は生成すると考える。また EtOH 溶液中では MB^* と MB の反応が高収率で起こる¹⁸⁾とされている。さらに MB の不可逆退色は前に述べたように光脱メチル反応, チアジン核の開裂によるとする。以上から反応式をつぎのように与える。

ここで, MB^* , Sem_{MB} , LMB は (I) に準ずる。

EtOH 酸化体: EtOH の酸化生成物³²⁾, MB 分解生成物: 光脱メチル, チアジン核開裂に基づく生成物³³⁾を示す。(1)~(6)式を用いて, 定常状態近似により, つぎの Cr(V) の還元反応速度式を得る。

$$\frac{-d[\text{Cr(V)}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 I_0 \{1 - \exp(-\epsilon[\text{MB}]l)\} [\text{EtOH}]}{k_{-1} + k_4 [\text{MB}] + (k_2 + k_5) [\text{EtOH}]}$$

Cr(V) の還元反応速度は, Cr(V) 濃度に対して 0 次, 光強度, 還元剤濃度, MB 濃度に依存すること, MB^* の MB による失活, MB^* の不可逆変化の項の影響が大きいことが示される。ここで光強度と MB 濃度一定ならば, Cr(V) の還元速度は還元剤濃度のみの関数となる。実験では還元剤濃度は大過剰, MB 濃度は一定であるから, 上式は

$$\frac{-d[\text{Cr(V)}]}{dt} = k I_0$$

と書ける。実験結果は図 4 に示したように, Cr(V) 濃度に対し 0 次であり, 反応は上記式で説明できる。また実験から MB の退色が大きく, LMB の生成は小さいことが示されているから $k_5 > k_2$ と考え, さらに $k_1 \gg k_{-1}$ を考慮すると, 反応速度は k_1 , k_4 , k_5 , EtOH 濃度および MB 濃度で決まる。

(III) Cr(VI) , MB , EtOH (または $i\text{-PrOH}$), $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ 反応系

EtOH と $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ が共存する場合の LMB の生成量は, これらの還元剤がそれぞれ単独に存在する場合に得られる値を単純に加えた値より大きくなり, 超加成性³⁴⁾が示されている。この LMB 生成の超加成性は, LMB がセミキノンを通って生成することによるとして説明できる。すなわち, EtOH のみを還元剤とす

32) EtOH の酸化生成物の同定は本実験で行なわなかった。しかし Cr(V) の固有吸収光還元反応過程に生ずる酸化生成物から類推して, 最終的にはアセトアルデヒド ($i\text{-PrOH}$ の場合はアセトン) を生成すると考える。

33) 光脱メチルの進行にともなって Azure B, Azure A, Azure C, チオニンなどが生成する²⁷⁾。またチアジン核の C-S 結合の開裂によって MB は 2-メルカプトジフェニルアミンなどを生成する²⁸⁾。

る系では、生成したセミキノンは不均化のみによって消費され、 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ が共存すると、セミキノンは $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ と反応するからこの場合、LMB 生成が加成される。

一方、Cr(VI) の還元は、LMB による Cr(VI) の還元であるから、Cr(VI) の還元の超加成性は、LMB の生成に超加成性があるためとして説明できる。さらに Cr(VI) の分光増感還元過程に Cr の中間価数状態 (5 価あるいは 4 価) が生成する可能性も考慮した方がよいかもしれない。分光増感還元過程に Cr の中間価数状態が生成するとすれば、中間価数状態は EtOH (あるいは *i*-PrOH) と反応することは明らかにしてあるから³⁴⁾、これに起因した超加成性も考えられる。反応式は前項(I)と(II)からつぎに示す。

(8)式において、分光増感還元反応では Cr の中間価数状態の検出を行っていないから、Cr の中間価数状態の反応は考慮していない。(1)~(8)式を用いて、Cr(VI) の還元反応速度式を求める。定常状態近似によって次式を得る。

$$\frac{-d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = \frac{k_1(k_2[(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}] + k_3[\text{EtOH}])I_0\{1 - \exp(-\epsilon[\text{MB}]l)\}}{k_{-1} + k_2[(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}] + (k_3 + k_4)[\text{EtOH}] + k_7[\text{MB}]}$$

Cr(VI) の還元速度は EtOH, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$, MB の各濃度、光強度に依存し、Cr(VI) 濃度に対して 0 次として示され、実験結果とよい一致を示し、上記反応式で EtOH と $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ 共存系の分光増感還元は説明できる。以上の測定系の反応速度は、Cr(VI) 濃度に対しいずれも 0 次であるが 3.5 でみたように反応系によって反応速度定数が異なる。反応系に依存した反応速度定数の差異は、上記の反応速度式で説明できる。なお EtOH, *i*-PrOH を含む反応系では、励起状態の Cr(VI) がこれら還元剤と反応す

ることはわかっており、(2)の反応機作をとる可能性が残るが、Cr(VI) の三重項エネルギー準位が明らかでなく検討できなかった。しかし以上の考察からこの反応系においても Cr(VI) と LMB の反応が支配的であると結論してよいであろう。

5 結 論

EtOH, *i*-PrOH を含有する $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液の光還元反応の分光増感を MB 色素を用いて検討した。光照射は Cr(VI) の固有吸収がない、MB の光吸収波長域 (570 nm 以上) で行なった。

この反応系は、MB により分光増感されるが、その相対還元量子収率は低い。相対還元量子収率は、トリエタノールアミン、ホルムアミド、DMF, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ などのアミン類添加によって上昇した。トリエタノールアミン、ホルムアミド、DMF などの添加によって、相対還元量子収率は無添加時の数倍、 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ の添加によって約 100 倍上昇した。

MB による $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液の分光増感還元反応は、Cr(VI) の励起状態を通らず、MB の光励起によって生成する LMB が Cr(VI) を還元する反応であることを、つぎの実験を行なって明らかにした。MB と $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ を含有する水溶液を用いて光化学的に生成させた LMB と $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液とを窒素雰囲気下で混合させると、Cr(VI) は Cr(III) に還元され、LMB は MB に再生された。このときの Cr(VI) と LMB の反応モル比は、約 2:3 となった。この実験結果に基づいて、 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ を含有する $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液の MB による分光増感還元反応は、LMB による Cr(VI) の還元反応であると結論した。EtOH, *i*-PrOH を含有する反応系では、LMB の生成効率が低く、さらに MB の不可逆分解反応をとるが、LMB による Cr(VI) の還元反応が支配的であることを示した。EtOH (あるいは *i*-PrOH) と $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ が共存する反応系では、その相対還元量子収率に超加成性が観測され、これは LMB の生成反応に起因することを明らかにした。

MB による $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液の分光増感還元反応速度は、Cr(VI) 濃度に対して 0 次となり、MB の光吸収、還元剤の種類および濃度などに依存することを示した。各反応系の反応式を検討し、EtOH (*i*-PrOH), $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{edta}$ など還元剤に依存する反応性の相違を検討した。

測定に御協力いただいた武藤昭男、加藤武男両氏に感謝します。昭和 47 年度科研費奨励研究 A および日本写真学会昭和 48 年度橋奨励金をこの研究に授与された。ここに謝意を表する。

(1972 年 4 月, 日本化学会第 28 春季年会; 1973 年 5 月, 日本写真学会 48 年度年次大会; 1974 年 5 月, 日本写真学会 49 年度年次大会発表)

34) 佐々木政子, 菊池真一, 工化, 72, 148(1969); 佐々木政子, 野崎彰雄, 本多健一, 日化, 1972, 302.

Spectral Sensitization of Photoreduction of Aqueous Ammonium Dichromate Solution by Methylene Blue†

Masako SASAKI*, Shin-ichi KIKUCHI** and Ken-ichi HONDA***

* *Tokai Research and Information Center, Tokai University;
Hiratsuka-shi 259-12 Japan*

** *Faculty of Engineering, Tokyo College of Photography;
Atsugi-shi 234-03 Japan*

*** *Faculty of Engineering, Tokyo University; Bunkyo-ku,
Tokyo 113 Japan*

Photoreduction of aqueous ammonium dichromate solution in the presence of ethanol or 2-propanol was found to be sensitized spectrally by Methylene Blue (MB) over its absorption region at about 700 nm. Efficiency of sensitized photoreduction of Cr(VI) was extremely increased by addition of diammonium ethylene diamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ((NH₄)₂H₂ edta) in the system. It was confirmed experimentally in the anaerobic condition that the Leuco-methylene Blue (LMB) produced photochemically from MB reduces Cr(VI) to Cr(III) and it returns simultaneously to MB.

Supperadditivity was observed on the efficiencies of LMB formation and of MB-sensitized photoreduction of Cr(VI) in the system containing both ethanol (or 2-propanol) and (NH₄)₂H₂ edta. It was concluded from the experimental results that the rate of the MB-sensitized photoreduction of Cr(VI) is of zeroth order with respect to the Cr(VI) concentration, and it depends on the intensity of light absorption of MB and on the kind and concentration of reducing agents.

A photoreduction scheme which well satisfied the experimental results was proposed.

† Spectral Sensitization of Photosensitive Dichromates. I.