—ノ—ト—

(日本化学会誌, 1988, (10), p. 1753~1755)

© 1988 The Chemical Society of Japan

リン酸一水素塩の水素同位体交換反応性におよぼす 金属イオンの影響

(1988 年 2 月 4 日 受理)

今泉 洋*・村松 暁・岡田 實

1 緒 言

トリチウム (^3H または T) は, 1) 半減期 (12.3 年) がやや長く, 2) 大気中の水蒸気の水素 (^1H) 原子と入れ替わりやすい。これらの性質を利用して, 著者らはこれまでに, 水素原子を有する固体化合物と HTO 分子を含む水蒸気との間の水素同位体交換反応^{1)~4)} (固-気反応) や, 分子内のヒドロキシル基をトリチウムで標識したポリ(ビニルアルコール) と液体有機化合物との間の水素同位体交換反応^{5)~6)} (固-液反応) を観測した。その結果から, リン酸二水素ナトリウムの反応性はリン酸水素二ナトリウムよりも大きいこと¹⁾ および有機化合物中の置換基がもつ電子の効果 (I 効果と R 効果) がその化合物の反応性に大きな影響を与えること^{2)~6)} を明らかにした。

本論文では, 金属イオンの電気的性質に着目し, リン酸一水素塩中の金属イオンの種類がその反応性におよぼす影響を, 以前報告した速度論的酸性度^{2)~6)} に基づいて定量的に明らかにする。さらに, 速度論的酸性度と Pauling が提唱した電気陰性度⁷⁾ との関係についても言及する。

2 実験方法

真空ライン¹¹⁾を使い, HTO を含む水蒸気 (以後, HTO 蒸気と略記する) と固体試料との間に水素同位体交換反応 (固-気反応) を起こさせた。1 回に用いた HTO 水 ($6 \times 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$) の質量および固体試料の質量は, 7.22 mg (HTO 水), 18.7 mg (BaHPO_4), 14.7 mg (SrHPO_4), 10.9 mg (CaHPO_4), 9.7 mg (MgHPO_4), 18.2 mg (MnHPO_4), 24.3 mg (PbHPO_4) である。一定温度で所定時間反応後の固体試料の放射能を液体シンチレーションカウンターで測定した¹¹⁾。反応温度は 50, 60, 70 お

よび 80°C である。

なお, HTO 蒸気中の ^1H と ^3H の原子数の和が固体試料中の交換可能な ^1H 原子数に対して大過剰であることを確認するために, それぞれの試料の質量を 1/2, 2 倍, 3 倍にして同様の実験を 80°C で行なった。

3 結果と考察

3.1 A' McKay プロットの適用

水素同位体交換反応で得た測定データからこの反応における各物質の速度定数を得るために, A' McKay プロットを使うことにし, そのための条件が満たされているかどうかを検討した。 ^1H と ^3H の原子数の和が大過剰であることを確認するための実験結果を, BaHPO_4 と SrHPO_4 について図 1 に示す。図 1 によれば, 2 本の直線はほぼ水平である。他の試料物質のすべてにおいてもそれぞれ図 1 と同様の結果を得た。このことは, 試料の質量を変えても反応性は一定であることを示しており, したがって, 本実験では固体試料の量に対し HTO 蒸気の量が大過剰であるといえる。さらにその他の条件⁶⁾ (HTO 水中の HTO 分子数 $\ll \text{H}_2\text{O}$ 分子の数, 固体試料粒子内部での反応性 $\ll$ 表面での反応性) は, 前報¹¹⁾ と同じであることから, A' McKay プロットの適用に必要な条件が満たされていることが明らかである。

3.2 各物質の反応速度定数の相互比較

実験の結果, 前記の 6 種類の物質のいずれについても接触時間

Fig. 1 Activity per unit amount vs. the mass of the sample used per run

Reaction temperature: 80°C , Reaction time: 8 h,
Unit amount: 1 mmol of SrHPO_4 or 1 mmol of
 BaHPO_4 , ○: SrHPO_4 , △: BaHPO_4

新潟大学工学部応用化学科, 950-21 新潟市五十嵐二の町

- 1) M. Okada, H. Imaizumi, *Radiochim. Acta*, **37**, 16 (1984).
- 2) M. Okada, H. Imaizumi, H. Satoh, K. Kobayashi, *ibid.*, **38**, 49 (1985).
- 3) 岡田 實, 今泉 洋, 小林一治, 佐藤浩之, *Radioisotopes*, **35**, 9 (1986).
- 4) H. Imaizumi, K. Kobayashi, M. Okada, *Radiochim. Acta*, **42**, 151 (1987).
- 5) M. Okada, H. Imaizumi, H. Satoh, *ibid.*, **39**, 211 (1986).
- 6) 今泉 洋, 内田和仁, 岡田 實, 日化, 1988, 853.
- 7) J. E. Huheey 著, “無機化学 (上)”, 小玉剛二, 中沢 浩訳, 東京化学同人 (1986) pp. 145~147.

Fig. 2 Activity per unit amount vs. time for the gas-solid exchange reaction between PbHPO_4 and tritiated water vapor

○ : 80°C, △ : 60°C

が長いほど、単位量あたりの放射能が大きかった。このことは、リン酸一水素塩中の ^1H 原子と HTO 蒸気中の ^3H 原子とが入れ替わったことを示す。実験例として、 PbHPO_4 を使った場合の 60 と 80°C の結果を図 2 に示す。つぎに、50 と 70°C での測定データも加えた上、それらを基にして A'' McKay プロットを作成した (図 3)。図 3 の直線の傾きが速度定数に相当する⁹⁾。各直線の相関係数は、すべて 1% 有意⁸⁾⁹⁾ の条件を満たす。ここで、 x はある時間の交換反応によって固体試料に移った ^3H 原子の放射能であり、 $x_{\infty(F)}$ は表面での交換反応が終了したときに固体試料がもっていた放射能である。同様にして得たそれぞれの物質の速度定数を表 1 に示す。表 1 から、それぞれのリン酸一水素塩の反応性の違いが温度が高くなるとともに明瞭になることがわかる。

速度論的酸性度を基にして、水に難溶¹⁰⁾¹¹⁾であるこれらの 6 化合物の酸性度を相互にくらべると、80°C では、 $(\text{BaHPO}_4) : (\text{SrHPO}_4) : (\text{CaHPO}_4) : (\text{MgHPO}_4) : (\text{MnHPO}_4) : (\text{PbHPO}_4) =$

Fig. 3 A''-McKay plots for the exchange reaction between PbHPO_4 and HTO vapor

○ : 80°C, □ : 70°C, △ : 60°C, ▽ : 50°C

1.0 : 0.9₂ : 1 : 1.6 : 2.4 : 29 となる。

(上式の三番目の CaHPO_4 の酸性度を基準にとり、1.0 を 1 と表わした)。

Fig. 4 Plot of $1/k$ vs. the electronegativity at 80°C

k is the rate constant

Table 1 Rate constant and activation energy (E_a)

Substance	Rate constant/ 10^{-2} h^{-1}				$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Electro-negativity ^{a)}
	50°C	60°C	70°C	80°C		
BaHPO_4	6.0	4.3	6.3	6.3	4.8	0.89
SrHPO_4	5.3	4.2	5.4	5.7	4.3	0.95
CaHPO_4	4.3	5.2	6.2	6.2	12	1.00
MgHPO_4	5.1	6.4	5.7	10	18	1.31
MnHPO_4	8.0	6.5	12	15	23	1.55
PbHPO_4	82	150	160	180	23	1.87

a) Electronegativity by Pauling's definition⁷⁾.

8) 外島 忍, “要説品質管理”, 日本規格協会 (1984) pp. 33 ~ 35.

9) 安川三郎, 加藤皓一, 安田守宏, 今泉 洋, 防食技術, 29, 609(1980).

10) 日本化学会編, “化学便覧(基礎編)”, 丸善 (1966) pp. 140 ~ 141.

11) 化学大辞典編集委員会編, “化学大辞典 9”, 共立出版(1964) pp. 803 ~ 807.

他の温度においても同様にして相互比較できる。

3.3 速度論的酸性度と電気陰性度との関係

リン酸一水素塩中の各金属原子の電気陰性度²⁾を表1に示す。さらに、各物質の Arrhenius プロットから活性化エネルギーを得た(表1)。この表から、1. 反応温度が高いと、速度論的酸性度は大きい、2. 電気陰性度が大きいと、速度定数も大きい傾向にある、3. 電気陰性度が大きいと、活性化エネルギーも大きい傾向にある、すなわち、電気陰性度の大きい金属原子を含むリン酸一水素塩の反応性は温度に対する依存度が大きい、ことが明らかになった。

つぎに、80°Cにおける速度定数の逆数と電気陰性度との関係を示す(図4)。この直線の相関係数は1%有意の条件を満たしている。50~70°Cでも、それぞれ、5, 1, 2%有意の条件を満たし、それぞれ強い直線性を有することがわかった。

以上から、金属原子の電気陰性度と水素同位体交換反応におけるリン酸一水素塩の反応性との間に定量的関係が存在することを推定した。

本研究を行なうにあたり、新潟大学工学部放射性同位元素研究室の使用に便宜をはかって下さった同研究室室長の坂口雅一教授に感謝する。

Effect of Metal Ion on the Reactivity of Hydrogen-Isotope Exchange for Monohydrogenphosphate

Hiroshi IMAIZUMI*, Gyoh MURAMATSU and Minoru OKADA

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Niigata University;
Ikarashi-Nincho, Niigata-shi 950-21 Japan*

A hydrogen-isotope exchange reaction between each of six monohydrogenphosphates and tritiated water vapor has been observed at 50~80°C. Following results were obtained after the activities observed in the solid samples were analyzed by using A''-McKay and Arrhenius plots. 1. It is possible to compare the acidity of monohydrogenphosphates with each other. 2. The acidity increases with increasing temperature. 3. Both the acidity of the compound and the temperature dependence of its reactivity increase when the electronegativity of a metal element in monohydrogenphosphate becomes large.