

希薄なシュウ酸鉄(Ⅲ)カリウム水溶液の光分解

船山 齊・荻原 宏二郎・菅原 拓男*・大橋 弘保*

Photolysis of Dilute Potassium Trisoxalato-ferrate Aqueous Solution.

Hitoshi FUNAYAMA and Kojiro OGIWARA

Department of Industrial Chemistry, Akita Technical College.

Takuo SUGAWARA and Hiroyasu OHASHI

Department of Chemical Engineering for Resources, Akita University.

(昭和57年10月30日受理)

The redox photolysis of potassium trisoxalato-ferrate with 1, 10-phenanthroline was examined in the dilute aqueous solution. The effect of potassium oxalate concentration on the photolysis rate was negligible under the condition that the concentration ratio of potassium oxalato to potassium trisoxalato-ferrate was more than 20 where potassium trisoxalato-ferrate and 1, 10-phenanthroline concentration was 3×10^{-8} and 13.5×10^{-8} mol/cm³, respectively. The overall quantum yield, $\Phi_{1\lambda}$, of the photolysis of potassium trisoxalato-ferrate at 297.2nm was determined to be $\Phi_{1\lambda} = k C_A^{-0.4} \cdot C_B^0$ at the above-mentioned condition, where k , C_A , and C_B were the overall rate concentration of potassium trisoxalato-ferrate, and 1, 10-phenanthroline, respectively.

1. 緒 言

光反応は、化学的合成過程への利用のみならず、最近では感光性フィルムを用いての情報伝達の手段や太陽エネルギーの変換・貯蔵等にも利用されるようになってきた。

さて、光反応器を設計する場合には、光反応器内の絶対光強度に関する情報が必要となる。均相系光反応器については、入射光強度の絶対値¹⁾と反応物や生成物による内部フィルター効果²⁾や光源の配光特性³⁾から絶対光強度を推測することが可能である。一方、異相系光反応器については、有効吸収係数^{4,5)}や二光束モデル⁶⁾あるいは光路長分布のモンテカルロシミュレーション⁷⁾等を用いて反応器内相対光強度分布を求め、これに入射光強度の情報をあわせて反応器内絶対光強度を求めることが可能である。しかしながら、異相系光反応器内の相対光強度を求めるためには、いずれの方法でも装置定数をあらかじめ実測する必要がある、しかもその測定には多くの誤差を含む可能性があると考えられる。

そこで、著者らは、1,10-フェナントロリンをあらかじめ含んだ希薄なシュウ酸鉄(Ⅲ)カリウム水溶液の光分解反応を利用して反射光・散乱光も検知できる化学光量計を開発することを試みてきた⁸⁾ところが

この系の水溶液には種々の光吸収錯体が存在すると報告⁹⁾されたので、本研究では、まずこの系にシュウ酸カリウムを添加した場合、種々の光吸収錯体の存在割合、ひいては光分解反応速度にどのような影響を及ぼすかについて検討を加えた。さらに、シュウ酸鉄(Ⅲ)カリウムおよび1, 10-フェナントロリン濃度の総括量子収率に及ぼす影響についても実験的検討を加え、化学光量計を開発するための基礎的情報を得たので報告する。

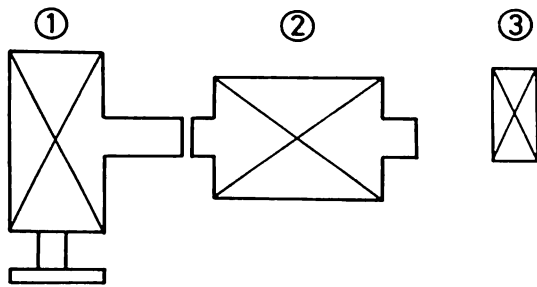
2. 実験装置および方法

光吸収錯体の存在割合は、分光光度計(島津製作所製、UV-210A)を用いて差スペクトルを測定することにより検討した。差スペクトル測定に際しては、試料側にシュウ酸鉄(Ⅲ)カリウムと1, 10-フェナントロリン(以後phenと記す)の混合溶液、対照液側にそれぞれの純粋な溶液を設置し、合計4個の石英セルを用いて差スペクトルを測定した。

一方、光分解反応速度を測定するために用いた実験装置の概略を図1に示す。単色光平光線を得るために、500W超高压水銀灯(ウシオ電機製、USH-500D)を光源とした平行光線照射装置(ウシオ電機製、UI-501C)とモノクロメータ(日本分光工業製、CT-25N)を用いた。反応器本体は10×10×

* 秋田大学鉱山学部資源化学工学科

希薄なシュウ酸鉄(III)カリウム水溶液の光分解



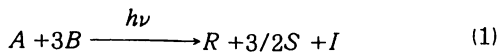
- ① Lamp house (USHIO : UI-501C)
Lamp (USHIO : USH-500D)
(USHIO : UXL-500D)
- ② Monochromator(JASCO: CT-25N)
- ③ Reactor(10mm Quartz cell)

図1 実験装置の概略

43mmの石英セルである。実験は、まず一定濃度のシュウ酸鉄(III)カリウムと phen にシュウ酸カリウムを添加した際、光分解反応速度にどのような影響を及ぼすか検討するために、添加するシュウ酸カリウムの濃度を変化させ、回分操作により照射時間 θ とシュウ酸鉄(III)カリウムの未反応率 Z_A との関係を求めた。同様に、シュウ酸鉄(III)カリウムと phen の濃度を変化させた時の測定も行った。なお、照射波長は 297.2 nm である。

3. 反 応 系

本研究に用いた反応系の総括の量論式は、各成分をそれぞれ、 $A : K_3Fe(C_2O_4)_3$, $B : phen$, $S : K_2C_2O_4$, $I : CO_2$, $R : Fe(phen)_3C_2O_4$ とおくと(1)式で表わされる。

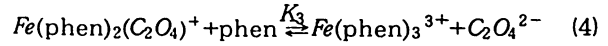
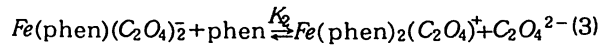
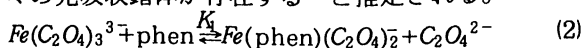


すなわち、3 価の鉄錯体である A 成分が光を吸収することによって還元されると同時に B 成分である phen と反応して安定な 2 価の鉄錯体 R を生成するという反応である。なお、R 成分の濃度は、分光光度計を用いて比色定量 (測定波長 510nm) できる。

4. 解 析 方 法

4.1 シュウ酸カリウム添加の影響

あらかじめ phen を含むシュウ酸鉄(III)カリウム水溶液には、(2)~(4)式で表わされる平衡反応により種々の光吸収錯体が存在する⁹⁾と推定される。



ここで、(2)~(4)式中において $K_1 \sim K_3$ は各反応における平衡定数である。(2)~(4)式よりシュウ酸イオンの添加により、化学光度計として有効なシュウ酸鉄(III)イオンが増加してくると考えられる。

ところで、 $C_{A0} \gg C_{B0}$ の時には、(2)式で表わされる平衡反応のみが存在すると考えられる。そこで(2)式で表わされる各成分の濃度および吸光係数をそれぞれ $C_A, \alpha_A; C_B, \alpha_B; C_R, \alpha_R; C_S, \alpha_S$ とすると、2. で示した方法によって得られる差スペクトルの吸光度は(5)式で、また平衡定数は(6)式で表わされる。

$$Abs = ((\alpha_A C_A + \alpha_B C_B + \alpha_R C_R + \alpha_S C_S) - (\alpha_A C_{A0} + \alpha_B C_{B0})) / l \quad (5)$$

$$K_1 = C_R C_S / C_A C_B \quad (6)$$

(5), (6)式を用いて最小自乗法により K_1 の値を求めた。

4.2 光分解反応速度に及ぼすシュウ酸鉄(III)カリウムと phen 濃度の影響

単色光平行光線が液相回分反応器に照射され、しかもその反応速度が吸収光量に比例すると物質収支およびエネルギー収支をとって無次元化すると(7)~(14)式が得られる。

$$\beta_j (\partial^2 Z_j / \partial x^2) - \partial Z_j / \partial \theta + \delta_j \kappa_A \cdot Z_A \cdot Z_I = 0 \quad (7)$$

$$\partial Z_{I1} / \partial x - (\tau_A Z_A + \tau_B Z_B + \tau_R Z_R + \tau_S Z_S) Z_{I1} = 0 \quad (8)$$

$$\partial Z_{I2} / \partial x - (\tau_A Z_A + \tau_B Z_B + \tau_R Z_R + \tau_S Z_S) Z_{I2} = 0 \quad (9)$$

$$B.C. \text{ ①} = 0 \text{ で } Z_A = 1, Z_B = M_1, Z_S = M_2, Z_R = 0 \quad (10)$$

$$x = 1 \text{ および } x = 0 \text{ で } \partial Z_j / \partial x = 0 \quad (11)$$

$$x = 0 \text{ で } Z_{I1} = 1 \quad (12)$$

$$x = 1 \text{ で } Z_{I2} = p Z_{I0} \quad (13)$$

$$Z_I = Z_{I1} + Z_{I2} \quad (14)$$

(7)~(14)式において、 $Z_j = C_j / C_{A0}$, $\tau_j = l \alpha_j C_{A0}$, $Z_I = I / I_0$, $\kappa_A = k_1 l^2 / D_A$, ($k_1 = \phi_1 \lambda \alpha_A I_0$), $X = x / l$, $\theta = D_A \theta / l^2$ である。また、 p は反応器壁における反射率であり τ_j の値は分光光度計を用いて同定した。(7)~(14)式をトーマス法¹⁰⁾により解き、 $\kappa_A \cdot \theta (= k_1 \theta)$ と Z_A の関係を求めた。

5. 実験結果および考察

図2は、差スペクトルの測定結果の1例で、対照液側の phen 濃度を変えた時の結果である。もし、(1)式で示した反応系に(2)~(4)式で表わされる平衡反応が存在しない場合には、試料側と対照液側の濃度

が等しい時の測定結果である5番のスペクトルは、吸光度がゼロである線と一致すると考えられる。しかし、図2より5番のスペクトルは吸光度がゼロである線から明らかにずれており、なんらかの光吸収錯体が存在していると考えられる。そこで、(5)、(6)式を用いて最小自乗法により K_1 を求めたところ $K_1 = 10^{-1.5}$ となることがわかった。さらに、平衡定数 $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$ の積が 10^{-6} となる^{1D}ことが文献より得られるので、 K_2, K_3 の値を変化させた時、シュウ酸イオンの添加により各光吸収錯体の存在割合がどのように変化するか計算した結果が図3である。縦軸には各錯体の濃度に対するシュウ酸鉄カリウム濃度の比 M_2 をとっている。なお、文献^{1D}より平衡定数 K_2 のとりうる範囲として0.1~10程度の値となることから、Case Iとして $K_2 = 0.1$ の時、Case IIとして $K_2 = 10$ の時の計算結果を示した。図3より、Case I, IIいずれの場合でも化学量計として有効なシュウ酸鉄(III)イオン(図3中の一点鎖線)がシュウ酸カリウムを添加することにより次第に増加し、 M_2 が20以上の範囲で

は、シュウ酸鉄(III)イオンのみが存在することがわかる。そこで、シュウ酸鉄(III)カリウムとphen濃度を一定にし、シュウ酸カリウムの添加濃度 M_2 をパラメータとして、光照射時間 θ と未反応率 Z_A との関係性を求め整理した結果が図4である。図4からもシュウ酸カリウムを添加することによって反応速度が次第に増加し、 M_2 が20以上の時には反応速度がほぼ一

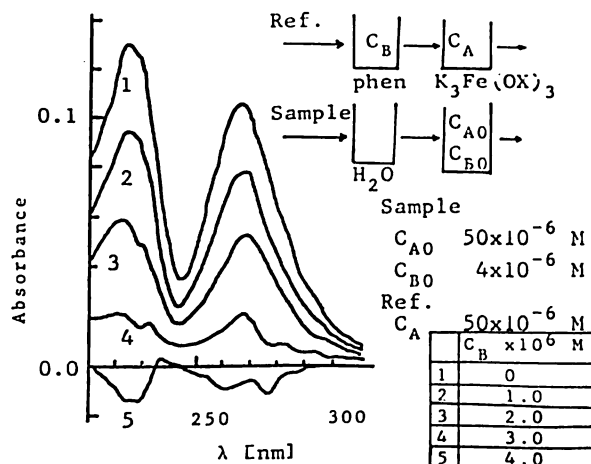


図2 差スペクトルの測定結果

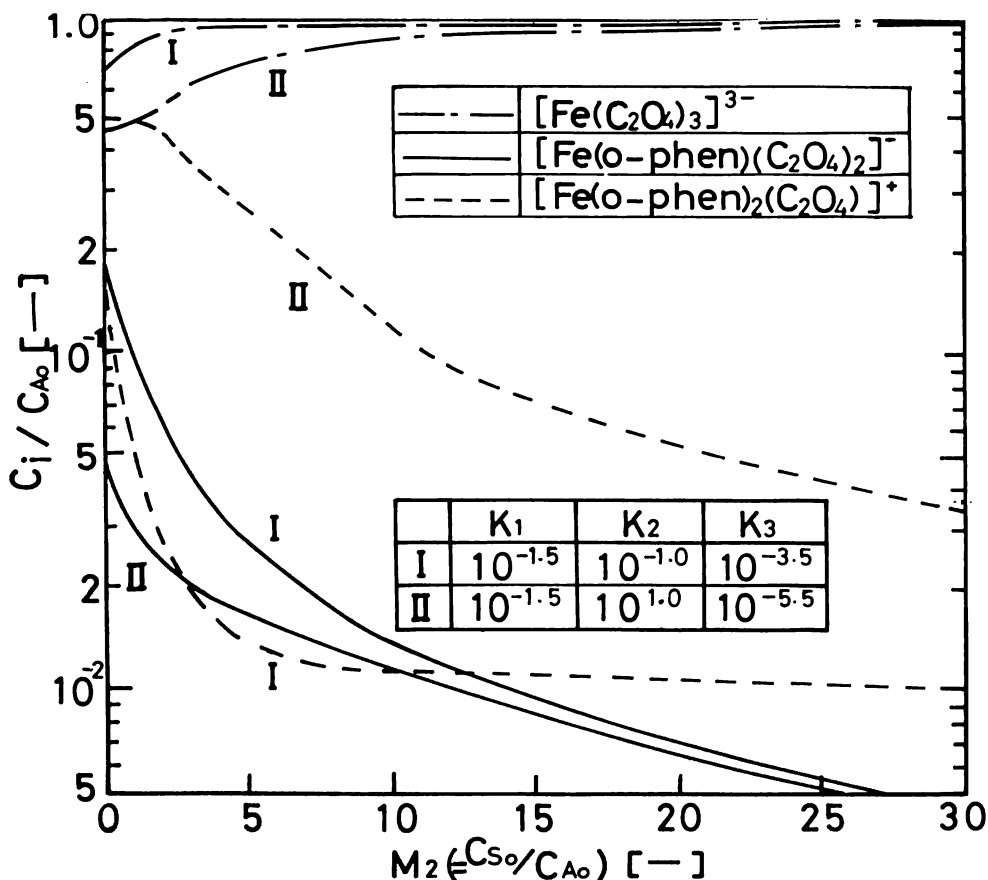


図3 光吸収錯体の存在割合

希薄なシュウ酸鉄(III)カリウム水溶液の光分解

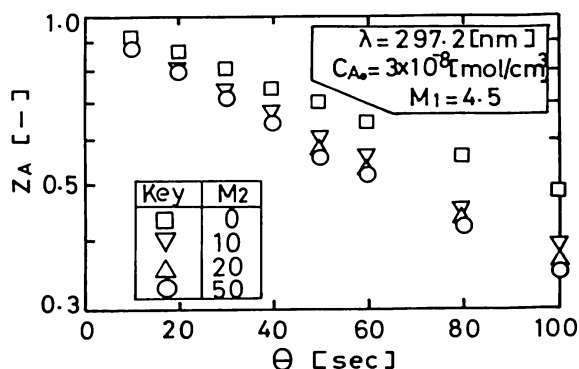


図4 シュウ酸カリウム添加による反応速度に及ぼす影響

定となることがわかる。図3, 図4より本実験条件下ではM₂が20以上の領域でシュウ酸鉄(III)イオンのみが存在することがわかった。

一方, (7)~(14)式をトーマス法により解いた計算結果の一例を図5に示した。図中, β_j および κ_A は拡散を表わすパラメータであるが, $\beta_j=0.1\sim 10$, $\kappa_A=0.01\sim 100$ の範囲内で計算結果に影響を及ぼさないことをあらかじめ確認した。そこで, 光照射時間 θ と未反応率 Z_A の関係を計算結果にあてはめ, みかけの1次反応速度定数 $k_{1,\lambda}$ ($\phi_{1,\lambda} I_0 \alpha_A$) を求め, シュウ酸鉄(III)カリウムの分子吸光係数 α_A とパーカーらの方法¹⁾により求めた入射光量 I_0 の値を代入することによって総括量子収率 $\phi_{1,\lambda}$ を求めた。図6は, phen濃度の総括量子収率に及ぼす影響について整理した結果である。この図より, $\phi_{1,\lambda}$ は C_B によらず一定となることがわかる。また, 図7はシュウ酸鉄(III)カリウム濃度と総括量子収率との関係を整理した結果で, $\phi_{1,\lambda}$ は C_A が増加するとともに減少し, 図6, 図7より, その傾きは-0.4となることがわかる。それゆえ, 総括量子収率は結局(15)式で表わされる。

$$\phi_{1,\lambda} = k C_A^{-0.4} C_B^0 \quad (15)$$

(15)式から(1)式で表わされる反応系の反応速度式は, 結局(16)式で表わすことができると考えられる。

$$\begin{aligned} (-r_A) &= (\phi_{1,\lambda} \alpha_A I_0) \cdot C_A \\ &= k \alpha_A I_0 C_A^{0.6} \\ &= K' (\phi_{1,\lambda} I_0 \alpha_A C_A) C_A^{-0.4} \\ &= \frac{K'}{C_A^{0.4}} (\phi_{1,\lambda} I_0) \end{aligned} \quad (16)$$

そこで, (16)式を用いて先程の図6, 図7の解析結果を再整理した結果が図8である。この図より総括反応速度定数 k は C_A, C_B によらず一定になり, (1)式で示される反応系の速度式は(16)式で表わされることがわかった。なお, 本研究に用いた反応系のメカニズムおよび実際に反射のある光反応器内の絶対光強度

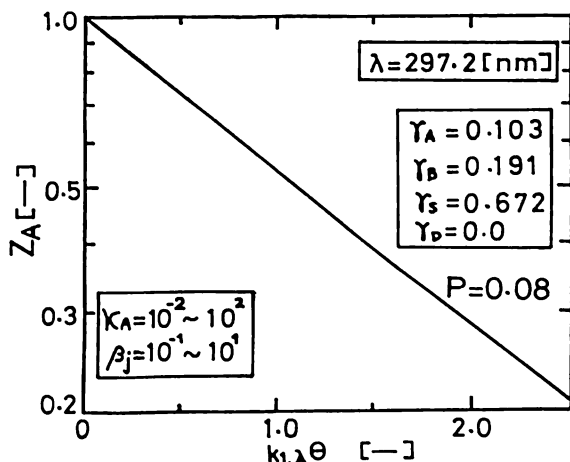


図5 解析結果

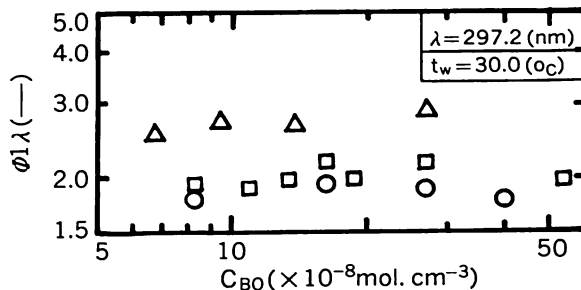


図6 phen濃度と総括量子収率との関係
(Δ : $C_{A0}=3 \times 10^{-8} \text{ mol. cm}^{-3}$ \square : 6×10^{-8} \circ : 9×10^{-8})

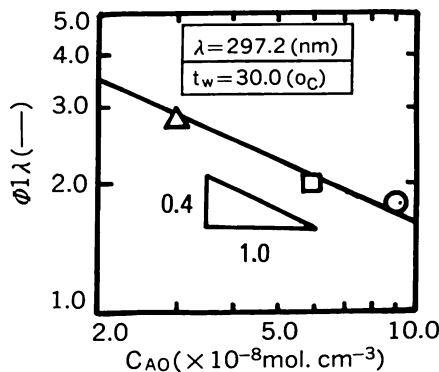


図7 シュウ酸鉄(III)カリウム濃度と総括量子収率との関係

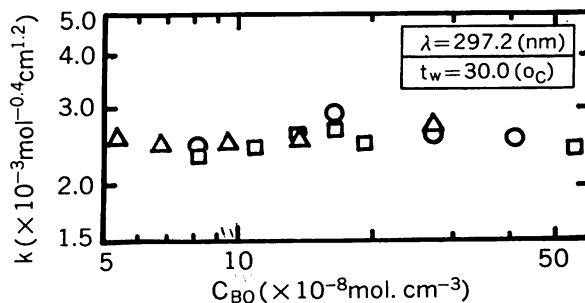


図8 総括反応速度定数に及ぼすシュウ酸鉄(III)カリウムとphen濃度の影響
(記号は図6を参照)

に関する報告は、別の機会に発表する予定である。

6. 結 言

1, 10-フェナントロリンをあらかじめ含んだ希薄なシュウ酸鉄(Ⅲ)カリウム水溶液の光分解反応を利用して反射光・散乱光も検知できる化学光量計を開発するための基礎的情報を得ることを目的として、まず、シュウ酸カリウム添加による光吸収錯体の存在割合ひいては光分解反応に及ぼす影響について実験的検討を加えた。その結果、シュウ酸鉄(Ⅲ)カリウムと1, 10-フェナントロリン濃度がそれぞれ 3×10^{-8} mol/cm³ 13.5×10^{-8} mol/cm³の時には、シュウ酸カリウム濃度を 60×10^{-8} mol/cm³以上にするにより、化学光量計として有効なシュウ酸鉄(Ⅲ)イオンのみが存在することがわかった。

また、シュウ酸鉄(Ⅲ)カリウムおよび1, 10-フェナントロリン濃度の総括量子収率に及ぼす影響について検討した結果、照射波長が297.2nmの時には、総括量子収率は、シュウ酸鉄(Ⅲ)カリウム濃度に関しては、-0.4次で、1, 10-フェナントロリン濃度については0次であることがわかった。

使 用 記 号

<i>Abs</i>	: 吸光度	[—]
<i>C_j</i>	: <i>j</i> 成分の濃度	[mol/cm ³]
<i>D_j</i>	: <i>j</i> 成分の拡散係数	[cm ² /sec]
<i>I_a</i>	: 吸収光量	[Eins/cm ² ·sec]
<i>I₀</i>	: 入射光量	[Eins/cm ² ·sec]
<i>K₁, K₂, K₃</i>	: 平衡定数 (式(2)~(4)を参照)	[—]
<i>k₁</i>	: みかけの1次反応速度定数	[1/sec]
<i>l</i>	: 液深さ	[cm]
<i>M₁</i>	: <i>C_{Bo}/C_{AO}</i>	[—]
<i>M₂</i>	: <i>C_{So}/C_{AO}</i>	[—]
<i>p</i>	: 反射率	[—]
<i>X</i>	: <i>x/l</i>	[—]

<i>x</i>	: 液深さ方向の距離	[cm]
<i>Z_l</i>	: <i>I/I₀</i>	[—]
<i>Z_j</i>	: <i>C_j/C_{AO}</i>	[—]
<i>α_j</i>	: <i>j</i> 成分の分子吸光係数	[cm ² /mol]
<i>β_j</i>	: <i>D_j/D_A</i>	[—]
<i>τ_j</i>	: <i>ℓ · α_j · C_{AO}</i>	[—]
⊙	: <i>D_Aθ/l²</i>	[—]
<i>θ</i>	: 時間	[sec]
<i>κ_A</i>	: <i>k₁ l²/D_A</i>	[—]
<i>λ</i>	: 波長	[nm]
<i>φ_{1λ}</i>	: 総括量子収率	[mol/Ein]
<i>φ_{1λ}</i>	: 初期過程の量子収率	[mol/Ein]

引 用 文 献

- 1) Parker, C. A., Proc. Roy. Soc., 220A, 104 (1953)
- 2) 菅原, 大森, 大橋: 化学工学論文集, 2, 304 (1976).
- 3) 船山, 荻原, 菅原, 大橋: 化学工学論文集, 3, 354 (1977)
- 4) 横田, 岩野, 出口, 只木: 化学工学論文集, 7, 157 (1981)
- 5) 大竹, 東稔, 樋口, 中尾: 化学工学論文集, 7, 57 (1981)
- 6) 明島, 伊藤, 岩野: 化学工学論文集, 2, 583. (1976)
- 7) 横田, 岩野, 只木: 化学工学論文集, 3, 248. (1977)
- 8) 船山, 荻原, 菅原, 大橋: 化学工学協会第46年会講演要旨集, G202, (1981)
- 9) 徳村: 東北大学学位論文 (1976)
- 10) Cleland, F. A. and R. H. Wilhelm: AIChE J., 2, 489 (1956)
- 11) "Stability constant of Metal-ion Complex, Supplement No.1", The Chemical Society (1971)