

氷/水界面の成長に伴う酸化反応，促進への磁場効果

(信州大理) ○佐久間光・浜崎亜富・尾関寿美男

【緒言】多くの化学反応は高い温度で促進するが，いくつかの反応は凍結に伴い促進することが報告されている[1]。その一例として，亜硝酸ナトリウムの凍結に伴う NO_2^- の酸化反応がある[2]。この反応促進の主な原因は氷/水界面における NO_2^- の凍結濃縮効果であると考えられている。また氷/水界面の成長時に生じる，電解質水溶液の凍結電位には磁場強度依存性があることが報告されている。それは水素結合形成が磁場によって促進され，氷へのイオンの取り込み量や分極が変化したためである。本研究では， NO_2^- と Fe^{2+} 水溶液を一端から凍結させ，酸化反応への磁場による効果を検討した。

【実験】水溶液を下から凍結させるために，冷却したペルチェ素子の上に白金めっきされた真鍮製の底をもつプラスチック反応セルを置いた。磁場中の実験においては反応セルの底が無冷媒型超伝導磁石の磁場中心に一致するように静置した。Milli-Q 水を用いて調製した亜硝酸ナトリウム水溶液の pH をギ酸水溶液で 4.1 ± 0.1 に調整後， NO_2^- の初濃度をスルファミン・ナフチルエチレンジアミン吸光光度法で定量した。酸素バブリングは亜硝酸ナトリウム水溶液に行った。硫酸アンモニウム鉄(II)水溶液についても同様の実験を行った。 Fe^{2+} の初濃度は 1,10-フェナントロリン吸光光度法で定量した。時間毎に水溶液，氷中の各イオン濃度を定量し，速度定数を求めた。比較のため，反応セル中の亜硝酸ナトリウム水溶液全体を液体窒素を用いて急速凍結した後，所定の温度に保って磁場の内外でアニーリングを行い， NO_2^- の酸化速度を調べた。

【結果と考察】 NO_2^- の酸化の速度定数は凍結によって溶液中より 2 倍に増加したが，凍結による反応への磁場効果は現れなかった。一方，溶液に酸素バブリングを行うと，6 T の磁場によって水溶液の凍結時に速度定数が増加した (Fig.1)。水溶液を液体窒素で急速に凍結したとき酸化反応は促進されず，凍結効果は現れなかった。急速凍結した氷のアニーリングを -6°C で 3 h 行くと，氷中の NO_2^- の酸化は氷/水界面が存在しないにもかかわらず促進した。これらの結果から氷の構造が酸化促進に重要であることが示唆された。

Fe^{2+} の酸化速度は凍結によって溶液中より速度定数が約 100 倍増加した。しかし，6 T の磁場は Fe^{2+} 酸化の凍結促進効果を低下させた。

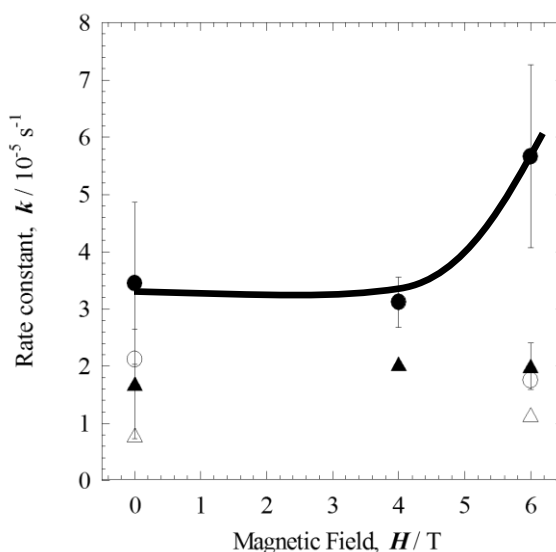


Fig.1 The rate constants k of oxidation reaction for NO_2^- in aqueous solutions. ●; during freezing, ○; in solution, after O_2 bubbled. ▲; during freezing, △; in solution, after in air.

[1] Grant, N. H.; Alburn, H.E. *Nature*. **1966**, 212, 194.

[2] Takenaka, N.; Ueda, A.; Daimon, T.; Bandow, H.; Dohmaru, T.; Maeda, Y., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13874-13884.

Magnetic Field Effects on Oxidation Reactions with Advancement of Ice/Water Interface M. SAKUMA, A. HAMASAKI, and S. OZEKI (Shinshu Univ., sozeki@shinshu-u.ac.jp)

Most chemical reactions are accelerated at high temperature but some reactions are accelerated in freezing. One of latter examples is oxidation reaction of NO_2^- while aqueous sodium nitrite solutions are freezing. It is believed that the main cause of the acceleration of the reaction is increase in concentration of NO_2^- at ice/water interface. In this study, we examined magnetic field effects on NO_2^- and Fe^{2+} oxidation reactions while their aqueous solutions were freezing.

Aqueous NO_2^- solution in air was promoted in the reaction rate constant k by freezing. Only after oxygen was bubbled into the solutions, the oxidation rate of NO_2^- was increased by a 6 T magnetic field. When an aqueous NaNO_2 solution was rapidly frozen by liquid nitrogen, no promotion in the oxidation reaction or no “freezing effect” was observed. As the rapidly frozen ice was annealed at 267 K, oxidation of NO_2^- in the ice was progressed without ice/water interface.

The oxidation rate in Fe^{2+} during freezing was about 100 times more than that in a solution. However, a magnetic field seemed to depress the freezing acceleration effect on the Fe^{2+} oxidation reaction.