

これに用いたアルカリは0.0972N、塩素供給量は毎分7c.c.、空気は350c.c.であつたが実際には塩素6.8c.c.の割合となつている、これは流量計の誤差とも考えられるが、この程度に微量の塩素は沃度加里液を通過することも考えられるから塩素逃散であるかも知れぬ。ガスの吸収は拡散が重要な因子となるから液の攪拌が相当影響をもつはずである、本実験では細分された気泡がしばらく液中を旋回するような烈しいものであつた。

次に逃散塩素と考へているものゝ中にはHClOの揮散分も含まれるはずであるがこれは余り大きいものでない、液中のHClOの示す蒸気圧をPとし空気はこれをもつて飽和されるものとするHClOの揮散モル数は

$$dm \doteq PdV/760 \times 22.4$$

で与えられる、但、m、Vは夫々HClOモル数と通過空気量である、実験中HClO濃度は絶えず変化するが塩素供給率をCとする時t時の濃度が2ctとなることは前記した、又空気通過は定速度故単位時間のそれをV<sub>0</sub>とすればdV = V<sub>0</sub>dt、次に蒸気圧は濃度に比例するとして50°CのHClO蒸気圧と濃度の関係からPm・m ≐ 4.5 CHl<sub>0</sub>の関係がある。これらを代入してdmを積分すれば

$$m \doteq 2.25/760 \times 22.4 \cdot 2Ct \cdot V_0t \\ = 1.32 \cdot 10^{-4} \cdot Ct \cdot V_0t$$

但、Ct、V<sub>0</sub>tはt時に於けるCHl<sub>0</sub>とVとなる、本実験P''Q''間の空気量 ≐ 40l、Q''におけるCHl<sub>0</sub> ≐ 5.3・10<sup>-2</sup>を用いてHClOの揮散量は略5.4・10<sup>-4</sup>当量の塩素に相当する、これは塩素の逃散量と考へた0.013当量に比すれば非常に小さい、逃散したのは殆ど塩素であると見てよい。

次に本実験の結果からクロレートセルに対して概略の考察を行つて見ると溶液内部において

の塩素とアルカリの反応はその速度において又収率において満足すべきものであり、HClOとClO<sup>-</sup>の廣い範囲についてFoersterの理論に従う、従つてクロレートセルの問題として重要なのはこれら溶液反応其物と言うよりも陽極—溶液間の塩素拡散層の問題、陽極におけるClO<sup>-</sup>の放電と陰極におけるこのものの還元、等であつて、その他に有害な副反応としてHClOとCl<sup>-</sup>による塩素の発生等であろう、これらは電流密度、電流濃度等の調整である程度迄改良し得るはずであり、又ClO<sup>-</sup>の陰極還元を重クロム酸塩の添加でかなり防止できることは周知のことであるが、より根本的には電解槽の構造の問題に帰着すると思へる。

### 結語

主としてクロレートセル内の諸経過をうかがうため、アルカリと稀薄塩素の一連の反応につき実験を行つた、これによると溶液内部での必要な反応は反応其物としては充分満足に進行する、Foersterの理論はClO<sup>-</sup>とHClOの廣い範囲でよく適合する、このような点から考へてクロレートセルの問題は溶液内部の主反応と言うよりも有害な副反応の防止と言う点にあり、これは結局は電解槽の構造の問題に帰着するようと思われる、この研究は文部省科学研究費による研究の一部である。

### 文献

1. F. Foerster & P. Dolch  
Chem. Ztg 41 10 1917
2. F. Foerster  
J. Pr. chem 63 141 1901
3. A. Scrabal  
Z. F. Elekt. chem. 40 232 1934
4. 今川博  
電化 18 382 1950

## ポーラログラフによる有機化合物の研究 絶対定量法の検討\*

吉野 隆 ・ 能見 美明

### 緒言

ポーラログラフ法における拡散電流に関する

イルコヴィチ式

$$id = 605nD^{1/2}Cm^{2/3}t^{1/6} \quad (1)$$

は理論的に導いて得られた式であるが既に多くの研究者によつて実験的に廣範圍に確められている。(1)式において  $i_d, n, D, C, m, t$  はそれぞれ拡散電流 [ $\mu A$ ], 放電々子数, 拡散係数 [ $cm^2 \cdot sec^{-1}$ ], 濃度 [ $millimol \cdot L^{-1}$ ], 電極の水銀流出速度 [ $mg \cdot sec^{-1}$ ], 電極の滴下間隔 [ $sec$ ] である。

(1) 式は濃度に関して

$$C = (605nD^{1/2})^{-1} \cdot (m^{2/3} t^{1/6})^{-1} \cdot i_d \quad (2)$$

$$= k_p \cdot k_D \cdot i_d \quad (3)$$

として整理される。 $k_p$  は被検物質に特有の値であり、 $k_D$  は電極の状態を示す値であつて使用する電極の状態を変化しない限り特有の値である。石橋、藤永及び吉野は  $k_p$  をポーラログラフ・イオン恒数、 $k_D$  を滴値と命名し銅、鉄、アルミニウム・イオンについて  $k_p$  が恒数値を與へることを実験的に確め、又観測された  $k_p$  が次式

$$k_p = (605nD^{1/2})^{-1} \quad (4)$$

に  $n$  及び  $D$  を代入して得られる理論値ともよく一致し絶対定量の可能である事を認めた。

著者等は更に有機化合物に関しても  $k_p$  が満足すべき恒数値を與え、かつ放電々子数の算出に  $k_p$  の値を用いた結果について報告する。

### 装置及び測定法

電解槽は内容約 100ml の秤量瓶を用い飽和甘汞電極を対極として恒温水槽中に懸垂した。波高測定法は無関係塩に試料を含んだものの波高から無関係塩のみの波高を差引いたものを一定電位において求めた。検流計の感度は附属分流器の各示度において第 1 表の如く補正して用いた。

第 1 表

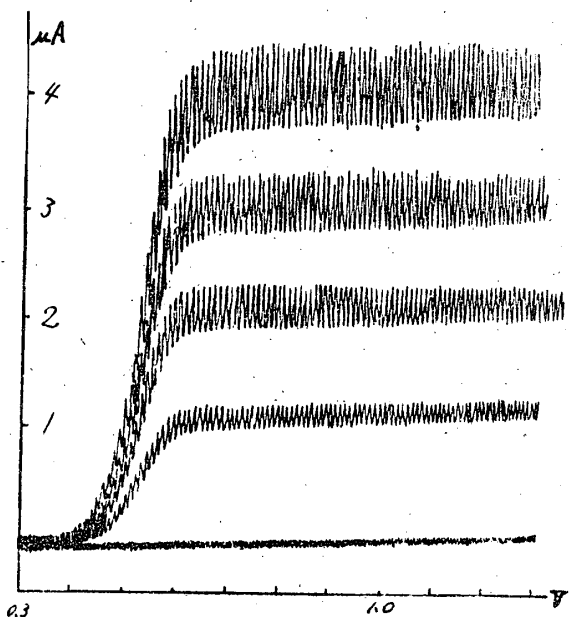
分流器示度	検流計感度 $\mu A/mm/m$
1/2	$9.493 \times 10^{-3}$
1/5	$2.329 \times 10^{-2}$
1/10	$4.670 \times 10^{-2}$
1/50	$2.322 \times 10^{-1}$
1/100	$4.616 \times 10^{-1}$
1/500	2.294

電極の水銀流出速度は各測定温度において 1000秒間の流出量を秤量し算出した。滴下間隔は波高を測定した電位及び電解液について 10 滴

の所要時間を計時し平均した。

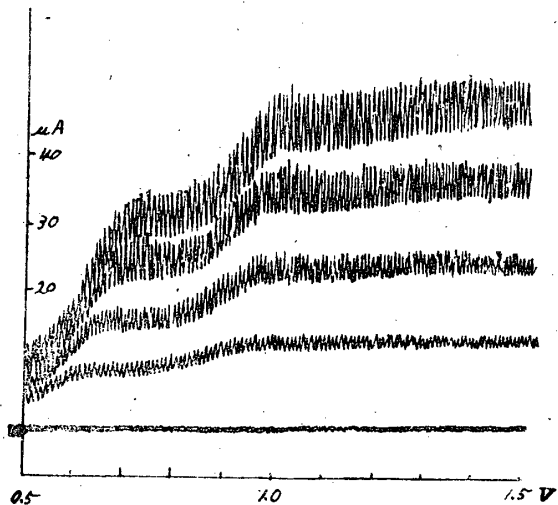
### 試料及び電解液

試料は O-nitrophenol 及び Picric acid をそれぞれ純粋化して、各々 M/100 溶液として調製し置き電解の際 M/1000 前後の濃度にして使用した。無関係塩の選択は有機化合物の場合特に重要であるが著者等は多くの予備実験の結果クエン酸・燐酸第二ソーダ系の緩衝液を使用し、各試料に最適の pH を第 2 表の通り決定した。それ等のポーラログラムは第 1 図及び第 2 図に示す。極大抑制剤としては電解液全容に対して 0.01% のゼラチンを使用した。



第 1 図

O-nitrophenol のポーラログラム ( $25 \pm 0.05^\circ C$ )  
(第 2 表参照)



第 2 図

Picric acid のポーラログラム ( $25 \pm 0.05^\circ C$ )  
(第 2 表参照)

測定結果

第2表及び第3図に示す。拡散電流と濃度の関係は第3図の如く、座標の原点を通つて居り波高測定法は従来法に比して、本法による方が好ましいことがわかる。

第 2 表

試料	実験 No.	測定温度	C	id	k <sub>D</sub>	k <sub>P</sub>	k <sub>P</sub> の平均	電解液
o-nitrophenol	1	20°C	0.101	0.971	0.80	0.130	0.132 ±0.002	pH 8 Buffer soln.
	2	"	0.200	1.893	"	0.132		
	3	"	0.297	2.802	"	0.133		
	4	"	0.392	3.675	"	0.133		
	5	25	0.101	1.020	"	0.124	0.123 ±0.002	
	6	"	0.200	2.022	"	0.124		
	7	"	0.297	3.080	"	0.121		
	8	"	0.392	3.950	"	0.124		
Picric acid	9	30	0.101	1.088	"	0.116	0.116 ±0.001	pH 2 Buffer soln.
	10	"	0.200	2.148	"	0.116		
	11	"	0.297	3.210	"	0.116		
	12	"	0.392	4.254	"	0.115		
13	25	0.321	12.14	0.79	0.0335	0.0349 ±0.0014		
14	"	0.689	24.09	"	0.0362			
15	"	1.000	35.91	"	0.0352			
16	"	1.290	45.99	"	0.0348			

但し C ; [mM·L<sup>-1</sup>], k<sub>D</sub> ; [mg<sup>-2/3</sup>·sec<sup>1/2</sup>], id ; [μA], k<sub>P</sub> ; [mM·μA<sup>-1</sup>·L<sup>-1</sup>·mg<sup>2/3</sup>·sec<sup>-1/2</sup>]

考 察

O-nitrophenol の k<sub>P</sub> は各温度において何れも僅少な測定誤差範囲で一致しており、Picric acid はやや大きい測定誤差を示しているが、尙約4%以内に納つている。金属イオンの場合には3%以内の誤差範囲で一致したが有機化合物においても同程度の精度を期待し得ることが明らかとなつた。本実験と同様の母液条件及びゼラチン量を規定するならば常にこれらの k<sub>P</sub> に拡散電流と滴値とを乗じて定量分析を実施し得る。尙温度に関しては第3図に示す通り k<sub>P</sub> は直線的な温度係数を有しており任意の温度(15°C~80°C)における k<sub>P</sub> は次式により25°Cの標準 k<sub>P</sub> より換算し得られるから必ずしも恒温装置を要しない。

$$k_p^t = k_p^{25} \{1 + 0.016(25 - t)\}$$

次に反応に関与した電子数について論ずる。

(1) O-nitrophenol の場合

放電電子数 n は(4)式に k<sub>P</sub> 及び D を代入して與えられる。O-nitrophenol の拡散係数は 1.32

× 10<sup>-5</sup> (15°C, メチルアルコール溶媒中、International Critical Table) があるが水溶液中の実測値は種々の物理恒数表にも見当らない。故に著者は無限大稀釈度における当量イオン電導度 λ<sup>0</sup> から Nernst の拡散に関する式

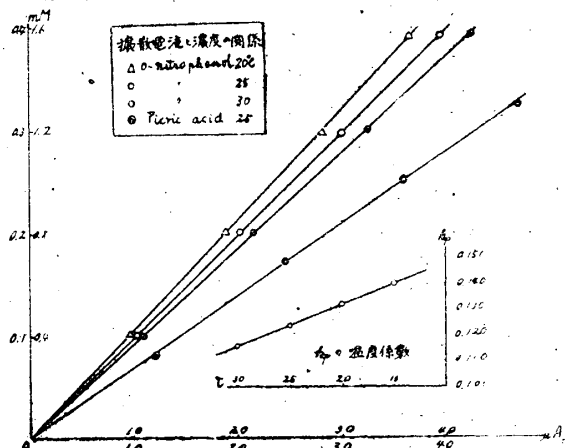
$$D = \frac{RT\lambda^0}{ZF^2} \quad (5)$$

により求める事とした。ここに D, R, T, λ<sup>0</sup>, Z, F はそれぞれ拡散係数 [cm<sup>2</sup>·sec<sup>-1</sup>], 気体恒数 (8.317 ボルト・クーロン), 絶対温度, 無限大稀釈度における当量イオン電導度 [ohm<sup>-1</sup>cm equiv<sup>-1</sup>], 原子價, フアラデー (96500 クーロン) である。

さて International critical Table によれば O-nitrophenol の λ<sup>0</sup><sub>25</sub> = 382, Landolt "Tabellen" によれば H<sup>+</sup> の λ<sup>0</sup><sub>25</sub> = 349 (Kohlrausch-Holborn, 1916), 348 (G. H. Jeffrey, 1933), 355.1 (Hlascko, 1934) である。H<sup>+</sup> の λ<sup>0</sup><sub>25</sub> は三者の平均 350.7 を用いる事とする。いま O-nitrophenol が第4図(a)の如く解離するとすれば拡散係数は(5)式により

$$D_{25} = RT(382 - 350.7/F^2) = 0.836 \times 10^{-5} [\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{equiv}^{-1}]$$

で與えられる。この拡散係数の値は前記メチルアルコール中のそれに比し温度が高いにもかかわらず小さい。拡散係数に対する溶媒の影響について Taylor は溶媒の気化潜熱に反比例すると言つている。水とメチルアルコールの気化潜熱はそれぞれ 582cal/gr, 283cal/gr (Lan-



第 3 図

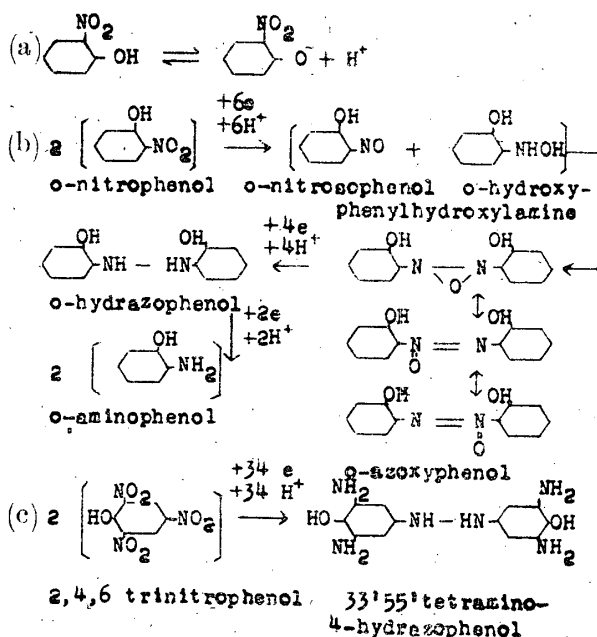
dolt "Tabellen")であつて、この兩者の比は  $\lambda^{\circ}$  より計算した上記  $0.836 \times 10^{-5}$  と前記メチルアルコール溶媒中の  $15^{\circ}\text{C}$  の拡散係数  $1.32 \times 10^{-5}$  を  $25^{\circ}\text{C}$  の値に換算した値 (温度係数  $1.6 \times 10^{-2}$ )  $1.83 \times 10^{-5}$  との比に対して反比例しており大体 Taylor の説を満足する。よつて  $D_{25} = 0.836 \times 10^{-5}$  は信頼して差支えないと思う。さてこの  $D$  の値と第 2 表中の  $kp = 0.123$  より放電々子数を計算してみると (4 式より

$$n = (605kpD^{1/2})^{-1} \quad (6)$$

$$= \{605 \times 0.123 \times (0.836 \times 10^{-5})^{1/2}\}^{-1}$$

$$= 4.65 \doteq 5$$

となり、*O*-nitrophenol の 1 分子に対して 5 個の電子が放電した事を示す。一般に *O*-nitrophenol の塩基性溶媒中における還元過程は第 4 図 (b) の如く考えられるので、この過程において放電々子数 10 個 (2 分子反応なるが故に) の場合の還元生成物が  $n = 5$  に相当し、それは *O*-hydrazo phenol である。又著者等が調査した文献の範囲では、電解製造的には多くの場合強酸性溶媒を用いておりその生成物は多く最終のアミンまで還元されており、還元中間体を目的としない場合が多いので参考にならない。一方 = トロ化合物が滴下水銀電極でいかなる還元生成物をつくるかについては従来関心がよせられており種々議論が分れている<sup>(2)</sup>。それらの意見の中に  $n = 5$  について述べたものは著者の知る限り無いのであつて、従つて我々もまた軽々に断定を下し得ず、他日これを確めて報告したい。



第 4 図

(2) Picric acid の場合

ピクリン酸の拡散係数は  $D_{15} = 0.69 \times 10^{-5}$  (水溶液中, International Critical Table) があるので第 2 表中の  $25^{\circ}\text{C}$  におけるピクリン酸の  $kp$  を  $15^{\circ}\text{C}$  の値に換算 (勿論  $D_{15}$  を  $D_{25}$  に換算してもよい) した  $kp^{15} = 0.0365$  と前記  $D_{15} = 0.69 \times 10^{-5}$  とより

$$n = \{605 \times 0.0365 \times (0.69 \times 10^{-5})^{1/2}\}^{-1}$$

$$= 17.2 \doteq 17$$

を得た。又 (1) の場合と同様に International critical Table による  $\lambda_{25}^{\circ} = 384.5$  (Picric acid) より求めた  $D_{25} = 0.908 \times 10^{-5}$  を用いて算出すると  $n = 15.7 \doteq 16$  となる。最近 Lingane は Coulometric analysis<sup>(3)</sup> を行いピクリン酸の還元について  $n = 17$  を與えた。第 4 図 (c) を参照。Lingane によれば Coulometric analysis による  $n$  の算定は大きい分子については正確であると言われるので我々の  $n = 17$  もまた妥当であろう。

要 約

1. *O*-nitrophenol 及び Picric acid の  $kp$  を決定した。
2. *O*-nitrophenol の塩基性溶媒における還元は放電々子数 5 個と推定する。
3. Picric acid の酸性溶媒における還元は放電々子数 17 個と決定する。
4. 有機化合物に絶対定量法を適用した結果  $kp$  の値は金属イオンの場合と同様、ポーラログラフイーの立場からのみならず、物理化学的な考察の上にも極めて有用な恒数である事を附言したい。

本研究に対し種々御指導を賜つた京大理学部石橋雅義教授、同藤永講師並びに本学工学部今川助教に深謝申上げる。

文 献

- (1) 石橋, 藤永, 吉野; 日化, 71, 421 (1950)
- (2) I. M. Kolthoff, F. A. Bovey; J. Am. Chem. Soc., 70, 791 (1948)  
 J. Pearson; Trans. Faraday Soc., 44 683 (1948)  
 J. Pearson; ibid. 692  
 J. Pearson; ibid. 45, 199 (1949)  
 M. J. Astle, W. V. McCounell; J. Am. chem. Soc., 65, 35 (1943)
- (3) Lingane J. J.; J. Am. Chem. Soc., 67, 1916 (1945)

※日本化学会九州支部常会 (昭和 24 年 6 月 10 日) において講演。(P. 78)

※※  $25^{\circ}\text{C}$  における気化潜熱。(P. 80)