

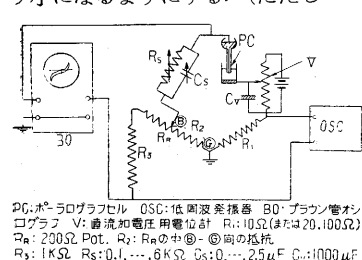
オッシロ・ポーラログラフの研究

仁 木 栄 次・白 井 ひ で 子

近時交流ポーラログラフ法が種々研究され、装置的にも、また理論的にも段々と発展してきた。われわれの研究室でも交流ブリッジ法による微分ポーラログラフ¹⁾の研究を進めている。

交流ブリッジ法で最も重要で、かつ困難な点は微小電極の微分容量による補正である。この微分容量の研究のためにオッシロ・ポーラログラフの研究を始めたものである。

装置 第1図に示すのが本研究に用いたオッシロ・ポーラログラフのブリッジ回路である。ポーラログラフ用電解セル PC には直流加電圧 V に重畳して、ブリッジ測定による交流電圧が自然に加わってくる。電解セルに加わる交流電圧 v を微小に抑え、 $nF_p v / RT$ を常に1より小になるようにする。(ただし n —電解イオンの価数、

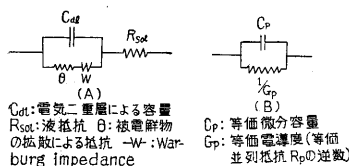


第1図 ブリッジ回路

$$\frac{1}{R_p} = \frac{R_2}{R_8 \cdot R_1} \cdots (1) \quad C_p = \frac{R_2}{R_1} C_s \cdots (2)$$

ブリッジを完全に平衡させるためには R_R だけでなく、 C_s を動かし、ブラウン管オッシログラフの垂直入力に零にする。この時蛍光像は横一文字になる。ただし電解セル中の微小電極として水銀滴下極を用いる場合脈動があるので、水銀滴が最も成長したとき平衡になるよう合わせるのである。

直流加電圧変化による等価電導度および容量 直流で電解した場合の電極反応現象を微弱交流を用いて測定する方法が研究され、Faradaic Admittance²⁾ (または Impedance) の概念が用いられ始めた。



第2図 等価回路

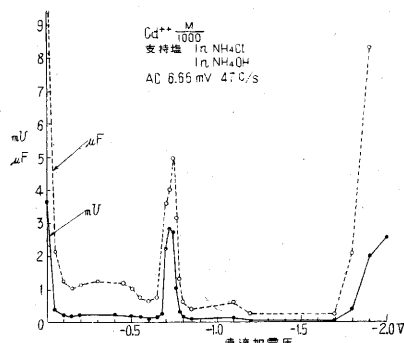
impedance とはいわれ、電解電流に微弱な交流電圧を加えて取出した場合必然的に生ずるインピーダンスである。電極表面の被電解物の濃度は周期的に変化するため、交流電圧に対して交流電流は 45° 進むことが理論上からも実験的にも確かめられ、それに応じたインピーダンスが $-W-$ である。

第2図(A)の全体を等価的に並列においたものが第2

F_p —フラデー、
 R —気体定数、
 T —絶対温度)

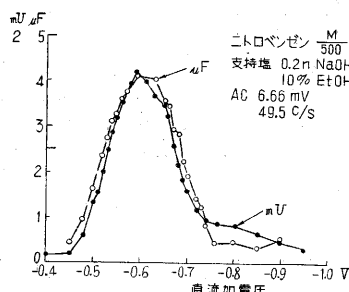
電解セルの等価抵抗および微分容量を第2図(B)のように並列に R_p, C_p を考えると、ブリッジの平衡は次の場合に成立つ

図(B)で、 C_p, G_p は交流電圧 v によらず、直流電圧 V の函数になる。すなわち、電解セルの直流加電圧 V を変化させて行くと、ある電位から電解が始まり θ および $-W-$ が著しく変化してくる。従って電解の始まる所では C_p, G_p も著しく変化し、電解が一定になると G_p, C_p



第3図 カドミウムの微分ポーラログラム

も一定になる。 C_p, G_p の極大は直流ポーラログラムにおいて半波電位に一致する。カドミウムについて行ったものが第3図で C_p の極大は -0.74 V、 G_p の極大は -0.72 V に認められる。直流ポーラログラムの半波電位は同様水銀池に対して -0.72 V でほとんど一致する。 $-0.6 \sim -0.8$ V 以外の C_p および G_p の変化は支持塩のみによるものと完全に一致する。0 V の変化は滴下極水銀の溶解波、 -1.8 V 以上の変化は水素波およびアンモニア・イオンの還元波である。また C_p が -0.5 V まで比較的大きく、それ以上の直流電圧で低くなるのは、



第4図 ニトロベンゼンの微分ポーラログラム

塩素イオンの脱着による電気二重層容量の変化である。 -0.55 V が毛管電位零に相当する。第4図はニトロベンゼンの微分ポーラログラムである。交流ブリッジ法によるポーラログラムでも明らかな2段波が得られるが、この方法でも -0.8 V 附近に2段目の小さな山が見られる。 G_p と C_p の比が1段目の山と2段目の山により全く異なるのは電解反応を推定する上に好都合と考えられる。(1955.5.6)

文 献

- 1) 仁木：ポーラログラフの研究 1—4 27 (1954)
電気化学 22, 433 (1954), 生研リフレッツ No. 28/1954
- 2) D.C. Graham: J. Electrochem. Soc., 99, 370 (1952)
P. Delahay, T.J. Adams: J. Am. Chem. Soc., 74, 5740 (1952)