

過ラウリン酸のポーラログラフィーとその応用

Polarography of Perlauric Acid and its Application

早野 茂夫・下村 一豊・丹波 弘子

まえがき

多数の過酸の分解速度をポーラログラフ的に測定して見掛けの分解の一次反応速度定数を求めることはすでに D. Swern らによってかなりくわしく行なわれている¹⁾。しかし Swern の選定した支持電解質は塩化リチウムであるため、0 volt vs. S.C.E 付近において Cl⁻ イオンに基づく陽極溶出波が現われ、過酸自身の波形に影響し、還元電流の測定に望ましくない効果をおよぼしている。このため彼は過酸の波からずっと離れた限界電流のプラトーの部分である -1.0~-1.5 Volt の電位で波高(電流)を測定した。この値を 15 分間隔で測定し、常用対数をとって時間に対して目盛れば、その傾斜が見掛けの一次反応速度定数に対応したものになる。この分解反応は過ラウリン酸(PLA)と溶媒であるメタノール-ベンゼン混合系の反応に基づくものであるが、溶媒が変われば当然異なる速度定数がえられるはずである。著者らは一つにはより測定しやすいポーラログラムを得、かつその性質を明らかにするために、もう一つは PLA の異なる溶媒中における分解を観察するために、強酸を含むアセトン水混合溶媒中で実験を行なった。

1. 実験方法ならびに実験結果

試料 Swern¹⁾の方法によって PLA を合成した。このものの m.p は 45~47°C、活性酸素は 7.375% (ヨードメトリー)で、これより計算した純度は 99.5% である。

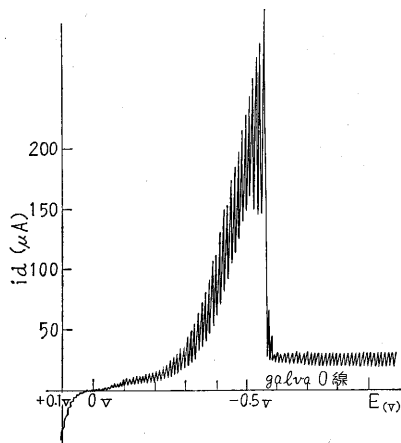
ポーラログラフ実験条件の選定 過酸化ベンゾイルの各種溶媒中における分解率²⁾を見ると、アセトンはアルコールよりも分解を起こしにくいので、過酸に用いても同じような傾向が期待できる。溶媒中に水を含ませることは、必ずしも得策でないが、著者らが行なっている有機過酸化物の一連の研究³⁾と関連させてアセトンと水を 9:1 (vol.) の比で混合し、これに十分な緩衝能を与えるために、この 19 容に濃硝酸 1 容を加えたものを基礎液とした。実験はすべて 25±0.5°C で行なった。

なおポーラログラフ装置は島津製作所 RP-2 型を使用し、分解実験では原則として対極を水銀池にえらぶ。これは飽和甘コウ電極を対極とした場合にくらべ、0 Volt 付近で負の方向に 0.33 Volt だけ半波電位が移る。しかしいずれを対極にしても波高の差は見られなかった。m ならびに t の値は後述する。なお分解実験以外では PLA の溶液を調製後、窒素通気時間を含め 35 分後にとったポーラログラムを比較する。これは PLA の

分解の影響をできるだけ少なくするために必要なことである。

過ラウリン酸のポーラログラム 第 1 図は PLA 3.747

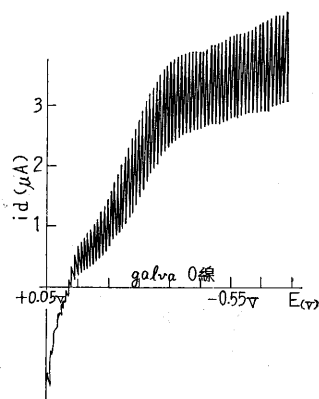
×10⁻³ M/l のポーラログラムを示す。濃度が高いほど極大波は激しく表われるが、濃度が減少するに従って極大は小さくなり、0.45~0.48×10⁻³ M/l 付近で完全に消失する。第 2 図は



第 1 図

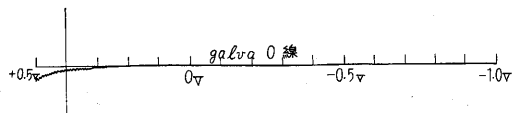
0.396×10⁻³ M/l のときのポーラログラムである。

両図からわかるように、これらは明らかに二段波からなり立ち、それぞれについて別々に解析しなければならない。なお極大波の場合には正確な半波電位および波高がわかりにくいので、おもに極大波の現われない範囲、



第 2 図

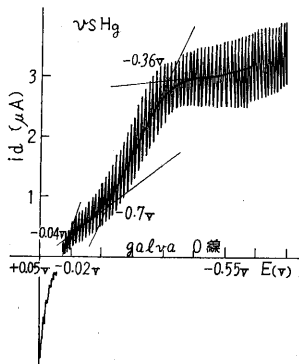
すなわち 0.45×10⁻³ M/l 以下の濃度で実験を行なう。これは PLA の分解速度を測定する場合に特に重要である。また他の要因、とりわけ外部物質の吸着による影響を避けるために、電解セルは適宜クロム硫酸混液で洗浄した後、蒸留水でしゃ沸したばかりでなく極大抑制剤の使用は避けた。第 3 図は基礎液の blank test のポーラログラムである。



第 3 図

研 究 速 報

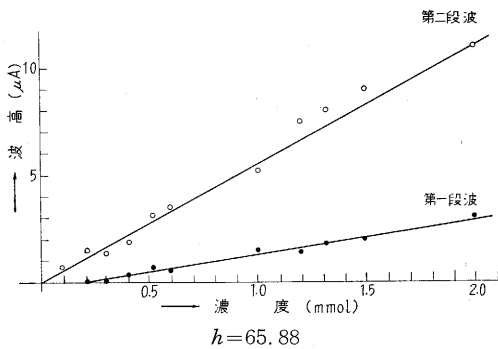
PLA の半波電位は第 4 図に示すように交点法から求めた。これらは $0.435 \times 10^{-3} \text{M/l}$ の濃度であるが、この場合、第一段波ならびに第二段波の半波電位はそれぞれ -0.03 Volt および -0.26 Volt (vs. Hg) である。濃度による半波電位の移動はほとんどなく、第一段波では $-0.03 \sim -0.035 \text{ Volt}$ であり、第二段波では $-0.255 \sim -0.26 \text{ Volt}$ であった。



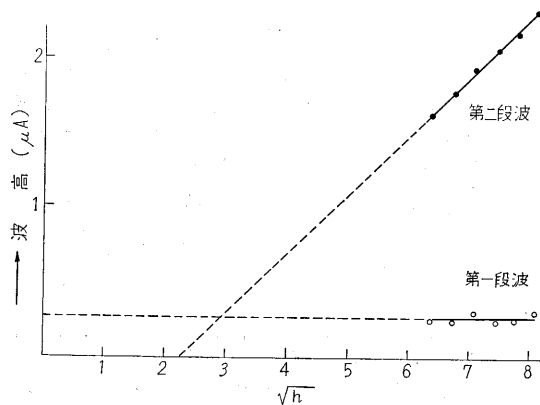
第 4 図 $0.435 \times 10^{-3} \text{M/l}$

第 5 図は PLA の検量線を示す。また限界電流と水銀だめの高さの関係をしらべるために PLA の濃度を固定し、高さを $40 \sim 60 \text{ cm}$ に変えた。この結果を第 6 図に示す。また復極剤の吸着性の影響を見るために電気毛管曲線を測定し、第 7 図を得た。このさい、水銀滴下間隔 t は 11 滴の間隔をストップウォッチで計ってから求めた。

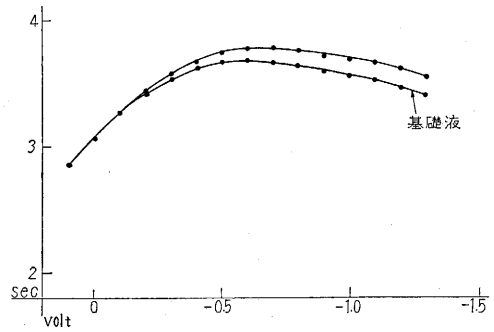
第二段波に関し、限界電流を与える電位 -0.43 Volt



第 5 図 PLA の検量線



第 6 図 $id \sim \sqrt{h}$ の関係



第 7 図 電気毛管曲線
 $0.339 \times 10^{-3} \text{M/l}$

vs. Hg, したがって -0.1 Volt vs. S.C.E. での、滴下極から 1 秒当たり流出する水銀の質量 m は、 2.212 mg/sec ($0.383 \times 10^{-3} \text{ M/l}$ PLA) であった。したがって Ilkovič の式

$$i_d = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$$

のうち、拡散電流恒数として定義される一定の部分

$$I = i_d / C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

の値は 2.5580 となる。

分解速度の測定 試料を基礎液に溶解し、溶存酸素を除去するために 20 分あるいは 30 分窒素を通気する。使用した電解セルの内径は 17 mm 、溶液の量 $7.5 \sim 8.0 \text{ ml}$ 、窒素の通気速度 50 ml/min である。時間は試料を溶解した瞬間を起点にする。第 1, 2 表にいろいろの濃度における限界電流値の時間的変化ならびにこれより第二段波に関して計算した見掛けの一次反応速度定数を示す。

第 8 図は PLA 濃度 $0.426 \times 10^{-3} \text{ M/l}$ 、窒素通気時間 30 分の場合のポーログラムの時間的変化を示す。第 1, 2 表からも明らかなように、第二段波の限界電流値は時間の経過ともなって減少するが、第一段波のそれは変化にムラがあり、このデータから速度定数を求めることは困難である。

第 1 表 限界電流値の時間的変化 (窒素通気 20 分)

PLA 濃度 $\times 10^{-3} \text{M/l}$		$i_e \text{ } \mu\text{A}$						$k_1 \times 10^{-3}$ min^{-1}	
		50	100	150	200	220	250		300 min
0.406	一段波	0.6	0.9	0.5	—	0.8	0.5	0.5	—
	二段波	2.3	2.2	2.2	—	2.1	2.0	1.9	0.66
0.482	一段波	0.9	0.8	0.7	0.8	—	0.7	0.4	—
	二段波	2.8	2.7	2.6	2.5	—	2.4	2.3	0.75
1.024	一段波	1.4	1.3	1.3	1.2	—	0.9	0.9	—
	二段波	6.2	5.9	5.8	5.7	—	5.6	5.2	0.68
1.106	一段波	1.9	1.9	1.8	1.8	—	1.5	1.4	—
	二段波	7.1	6.8	6.6	6.3	—	6.2	6.0	0.76

第2表 限界電流値の時間的变化 (窒素通気 30分)

PLA 濃度 $\times 10^{-3}$ M/l		i_l μA											$k_1 \times 10^{-3}$ min^{-1}		
		50	60	100	120	180	200	240	250	300	360	400		500	600 min
0.258	一段波	0.3	—	0.3	—	—	0.2	—	0.2	0.2	—	—	—	—	1.02
	二段波	1.7	—	1.6	—	—	1.5	—	1.4	1.3	—	—	—	—	
0.416	一段波	—	0.3	—	0.5	0.3	—	0.3	—	0.2	0.2	—	—	—	1.05
	二段波	—	2.6	—	2.4	2.3	—	2.2	—	2.1	2.0	—	—	—	
0.426	一段波	—	—	0.3	—	—	0.3	—	—	0.0	—	0.1	0.1	0.0	1.03
	二段波	—	—	1.7	—	—	1.5	—	—	1.4	—	1.3	1.1	1.0	
0.447	一段波	—	0.8	—	0.8	0.7	—	0.7	—	0.7	0.7	—	—	—	1.09
	二段波	—	2.5	—	2.2	2.2	—	2.1	—	2.0	1.8	—	—	—	
3.747	一段波	—	8.7	—	7.1	8.7	—	7.0	—	6.7	12.1	—	—	—	1.00
	二段波	—	16.5	—	15.7	14.5	—	14.0	—	13.3	12.0	—	—	—	

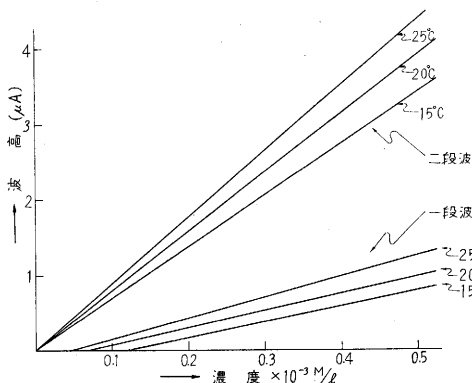
2. 考察

過ラウリン酸のポーログラフの性質 PLA の波が二段に分かれることに関して、基礎液をいろいろ変化させて見ると第3表のようになる。これより分かるように、塩化リチウムを支持電解質に使用する場合には Cl⁻イオンに基づく陽極溶出波が第一段波を蔽うのであろう。この一段波は試料の純度から考えて、試料中に含まれるかも知れない不純物によるものとは考えられない。

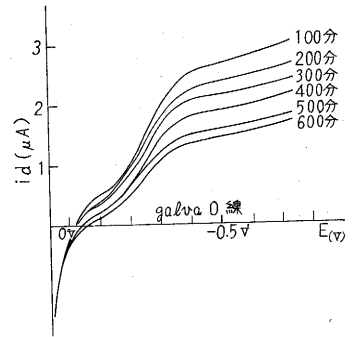
この第一段波が復極剤の電極表面への吸着現象に原因する波でないことは電気毛管曲線(第7図)で基礎液と試料溶液の相違がきわめてわずかであることから容易

第3表 過ラウリン酸の半波位におよぼす基礎液の効果

基礎液		半波電位 vo. S.C.E		備考
支指電解質	溶媒	一段波	二段波	
0.3 M LiCl	メタノール-ベンゼン 1: 1	陽極溶出波	-0.06	文献1)と同条件
0.3 M LiNO ₃	"	-0.1~-0.15	-0.40~-0.50	
0.3 M LiCl	アセトン-水 9: 1	陽極溶出波	-0.05	本実験に使用
0.3 M LiNO ₃	"	+0.06	-0.23	
5 ml conc HNO ₃	95 ml アセトン-水 9: 1	+0.30	+0.07~0	



第9図 PLA の限界電流の温度依存性



第8図 0.426 $\times 10^{-3}$ M/l

に想像される。第6図の結果からすると、第一段波は kinetic current を含むことが結論されるが、このことは第9図の限界電流の温度依存性から得られる結果と矛盾しない。すなわち 0.5×10^{-3} M/l PLA について温度 20°C を規準としたときの限界電流の温度係数は、第一段波に関しては 4.63%/deg, 第二段波に関しては 2.45%/deg であり、第一段波に関し kinetic current があずかっていることを示している。いずれにせよ、第一段波は第二段波にくらべ限界電流値が小さく、またバラツキも大きいので分析目的に使用できない。

これに反し、第二段波は第6図より明らかなように拡散支配であり、再現性も良好であるので、これを分解速度の追跡に使用することは妥当であると思われる。

過ラウリン酸の分解 第1表および第2表に示すように見掛けの一次反応速度定数はほぼ一定であるとみなすことができる。これに反し、二次反応を仮定して、その定数を計算するとバラツキが大で、こういう仮定が受け入れられないことが分かる。一次反応を仮定する場合、窒素の通気時間によって分解速度がいちじるしく変わることは注目に値する。窒素通気の溶液にたいする攪拌効果が PLA の分解に大きく影響していることはおそらく確実であるが、単にこの効果だけにに基づくものとは思われない。分解におよぼす攪拌の影響、温度効果ならびにそれより得られる見掛けの活性化エネルギー等に関しては別に報告したい。

本研究にたいし終始ご懇篤なご助言をたまわった高橋武雄教授ならびに浅原照三教授に謝意を表する。

(1963年6月20日受理)

文献

- 1) W. E. Parker, C. Ricciuti, C. L. Ogg and D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4037 (1955)
- 2) A. V. Tobolsky and R. B. Mesrobian, *Organic Peroxides* p. 73 (1954)
- 3) 早野・木村・未発表