

# 交流ポーラログラフにあらわれる還元波

白井ひで子

試作の交流ブリッジポーラログラフを使用して、電極反応の推定、溶液中の金属イオンの溶存組成の推定または試料溶液中の溶存酸素の問題等について、さらに新しい事実を見出したので、これらのことについて、従来の直流ポーラログラフ法の結果と比較しながらのべた。

## まえがき

Heyrovsky・志方両氏を創始者とするポーラログラフは、現在、ポーラログラフ分析法として、機器による化学分析の一翼をになっている。創始以来約 40 年の間、年々改良が加えられ、現在のペン記録方式のポーラログラフが出現するとともに、ますますその有用性を發揮して、工業分析の重要な一部門となってきた。

ペン記録方式のポーラログラフは、戦後アメリカにおいて進歩したものであるが、日本においても昭和 25 年頃当所で最初に直流増幅一記録電流計方式のものがつくられ、ついで電子管式平衡型記録電位差計を用いたペン記録ポーラログラフがつくられたのであるが、現在実用化(市販)されているものは、後者の電子管平衡型記録電流計方式のものである。

ついで、昭和 28 年頃、本所において、仁木助教授によって、ペン記録式の交流ブリッジ・ポーラログラフが考案試作された。前者、すなわち従来からのポーラログラフを直流ポーラログラフとよび、後者を交流ポーラログラフとよぶ。

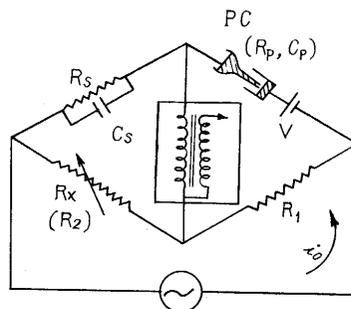
交流ポーラログラフ法は現在では、欧米よりも日本における方が、広く実用化されているがこのような隆盛をきたした理由の一つとして、このブリッジ回路の優秀性があげられる。

交流ポーラログラフは、直流ポーラログラフの直流加電圧に微弱な交流電圧を重畳したもので、これによって得られるポーラログラムは、山型の波形であって、その波高および直流ポーラログラムの半波電位に相当する頂点電位の測定が非常に簡単である。また、前放電物質の影響をうけないことも特徴の一つである。その反面においては、電極反応の速度の影響をうけて、同一のイオンの同一濃度の還元の場合でも、支持塩の種類によって、その波高が異なり、直流ポーラログラフにおいて、研究されてきた最適な条件が、交流ポーラログラフの場合には、適当でないことが多い。

この試作交流ポーラログラフを用いて、交流ポーラログラフにおける最適な条件を見つけ、さらにまた、新しい面を見出すべく、数多くの実験を行ってきたので、その中の二三の結果についてここに述べる。

## 交流ブリッジ・ポーラログラフの原理<sup>1)</sup>

交流ブリッジ・ポーラログラフの原理を第 1 図に示す。



第 1 図 自動平衡型交流ブリッジ・ポーラログラフ基本図

この装置では、通常の導電率測定用の Kohlrausch 型ブリッジの一辺に、ポーラログラフ・セル PC と直流加電圧装置 V を一緒にいれるようにしたものである。交流周

波数は、自動平衡型においては、平衡電動機を用いる都合上、電源周波数 (50 c/s, あるいは 60 c/s) を用いる。R<sub>1</sub>, R<sub>X</sub> の抵抗の値を標準抵抗 R<sub>S</sub> およびポーラログラフ・セルの等価併列抵抗 R<sub>P</sub> に比べてはるかに小さくえらぶと、ブリッジに流れる測定の交流電流 I<sub>0</sub> は、大部分 R<sub>1</sub>—R<sub>X</sub> の回路を流れ、ブリッジが平衡にある場合には、ほぼ R<sub>1</sub>・I<sub>0</sub> (=ΔE) の交流電圧 V が重畳してポーラログラフ・セルに加わっている。交流ブリッジの平衡条件は、ポーラログラフ・セルの等価併列抵抗と容量とをそれぞれ R<sub>P</sub>, C<sub>P</sub> とおくと、

$$\frac{R_X}{R_S} = \frac{R_1}{R_P} \quad (\text{Real part}) \dots\dots\dots (1)$$

$$C_S \cdot R_S = C_P \cdot R_P \quad (\text{Imaginary part}) \dots\dots\dots (2)$$

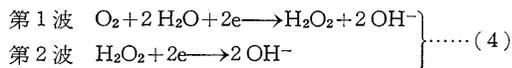
の二つの式が成り立つことである。セルの等価併列抵抗 R<sub>P</sub> の逆数は、セルの等価導電率を示すが、これを G<sub>P</sub> とおくと(1)式より

$$R_X = R_1 \cdot R_S G_P \dots\dots\dots (3)$$

となる。R<sub>X</sub> の値が、ポーラログラフ・セルの導電率をあらわす。すなわち、試料溶液中の被還元イオンの濃度に比例するのである。

## 溶存酸素の影響<sup>2)</sup>

試料溶液中に溶解している酸素は、水銀滴下電極で、(4)式に示すような還元をうけて、二段の還元波をあらわし、その結果、水銀滴下電極の表面で水酸イオンを生成することはよく知られている。

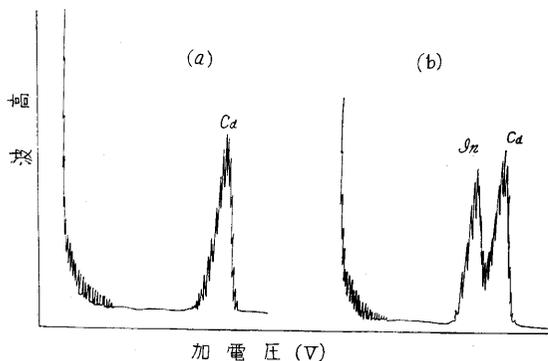


もしも、試料溶液が、中性の非緩衝性であれば、電極表面の水酸イオンの濃度は、母液中よりも増し、電極付

近に存在している金属イオンが、不溶性の水酸化物を生成する性質の場合には、その金属は水酸化物となり、電極付近の濃度を減少することになる。したがって、試料溶液中の溶存酸素は、直流ポーラログラフによる金属の定量分析において、妨害物となることが明らかであり、水素ガスあるいは窒素ガスを通じて除去しなければならない。

しかし、交流ポーラログラフ法による場合には酸素の還元波は、酸性溶液中ではあらわれず、また、酸素の還元波が、非可逆性を示すような緩衝性をもった支持塩をもちいれば、溶存酸素の存在は妨害とならない。このことから、交流ポーラログラフ法による定量分析には、適当な支持塩をえらべば、酸素を除去するという手数はいらなくなり、分析の所要時間がそれだけ短縮されることになる。

溶存酸素が、交流ポーラログラムに与える影響について、0.5M- 臭化アンモニウム支持塩中に、0.1mM- カドミウム・イオンとインジウム・イオンとが共存する場合の例を第2図に示した。酸素が存在するときは(a)のようにカドミウム・イオンの還元波だけがあらわれて、インジウム・イオンの還元波はあらわれない。溶存酸素を除去すると、(b)のようにカドミウム・イオンとインジウム・イオンとの還



加電圧 (V)

- a. 酸素溶存  
b. 溶存酸素の除去

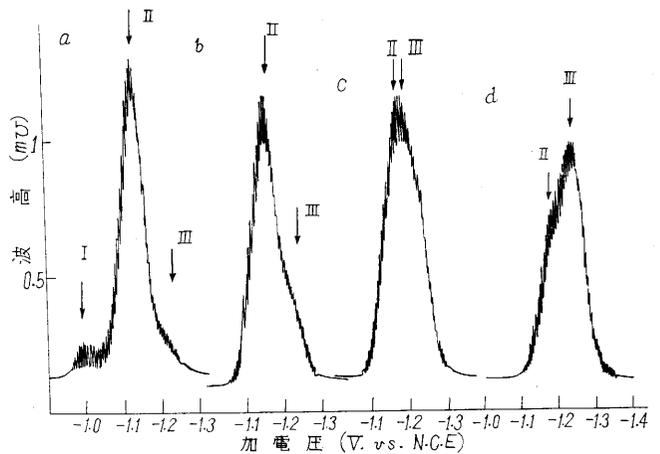
第2図 0.5M. 臭化アンモニウム支持塩中のインジウム・カドミウムの交流ポーラログラム

元波があらわれてくる。この理由については、インジウムの水酸化物の溶解度がカドミウムのそれにくらべてはるかに小さく、したがって、電極の表面でつくられた水酸イオンによって、電極付近のインジウム・イオンがカドミウム・イオンよりもさきに水酸化物となり、インジウム・イオンの濃度を減少させるためであると考えられる。しかし、溶液中のインジウム・イオンの濃度が電極表面でつくられる水酸イオンの濃度よりも大であれば、過剰のインジウム・イオンによる還元波は当然あらわれ、その波高は、水酸イオンによって水酸化物として消費され

ただけ低くなる。

### アンモニウム塩支持塩中の亜鉛の還元波<sup>3)</sup>

アンモニウム塩の支持塩中における亜鉛イオンの還元波は、従来の直流ポーラログラフ法による場合は、1段波であることが知られているが、交流ポーラログラフ法では試料溶液の水素イオン濃度に応じて、2~3段の還元波を示すことがわかった。第3図に pH 7.0~7.65 範



I: 第1波. II: 第2波. III: 第3波

a: pH 7.0, b: pH 7.3, c: pH 7.5, d: pH 7.65

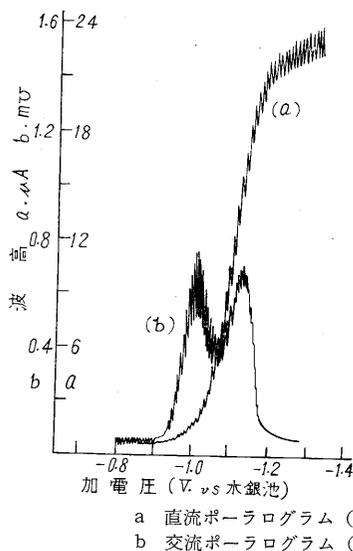
第3図 2M- 塩化アンモニウム支持塩中の 2mM 硫酸亜鉛の交流ポーラログラム

囲の 2M- 硝酸アンモニウム支持塩中の交流ポーラログラムを示したが、(a)は pH 7.0 の場合で、第1波は小さくなり、第2波が高い波高を示している。またさらに、第3波の存在が不確かながらも認められる。(b)は pH 7.30 の場合で、第1波は消失し、第2波と第3波とがあらわれている。(c)は pH 7.50 の場合で、第2波と第3波とが合一したものであり、(d)は pH 7.65 の場合で、第2波が低くなり、第3波が高くなっている。すなわち、溶液の pH 値が上昇するにしたがって、第1波の高さは減少し、第2波の高さも漸次に減少してゆく。この理由については、硝酸アンモニウム溶液では添加した水酸化ナトリウムの濃度が増加するにつれて、溶液中のアンモニアの濃度が増し、溶液中の水酸化亜鉛の一部は、アンモニアと結合して溶存するため、電極反応に關係する水酸化亜鉛の組成がかわり、その結果として、第2波が高くなり、さらに第3波があらわれてくるものと推定される。溶液の pH 値の変化による頂点電位の移動値から、第2波、第3波を与える反応に關係する溶液中の亜鉛の組成を推定すると、表に示したようになる。

つぎに、亜鉛イオンの還元波が、交流ポーラログラムと直流ポーラログラムとで、ちがってあらわれる場合の例を第4図に示す。(a)は、2M 硝酸アンモニウム支持塩 (pH 6.6) 中の 2mM- 亜鉛イオンの直流ポーラロ

電極反応に関係する亜鉛の組成

支持塩濃度	0.5-M 塩化アンモニウム		2M-塩化アンモニウム	
	組成	NH <sub>3</sub> 濃度 (M)	組成	NH <sub>3</sub> 濃度 (M)
第 2 波	Zn(OH) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.01~0.05	Zn(OH) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.02~0.04
第 3 波	—	—	Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	0.04~0.16



第 4 図 2M 硝酸アンモニウム, 2mM/l 硫酸亜鉛 pH 6.6 の直流ポーラログラムと交流ポーラログラムとの比較 (27°C)

グラムであるが、それは明瞭な 1 段の波であるのに反して、その交流ポーラログラム (b) は、明らかに 2 段波となっている。これらのことから、電極反応は、直流ポーラログラムから推定されるような単一のものでは

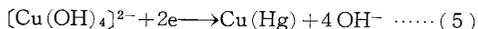
なく、より複雑な反応であることが、交流ポーラログラムによって知ることができた。

水酸化カリウム支持塩中の銅の還元波<sup>4)</sup>

水酸化カリウム支持塩中の銅イオンの還元波は、従来 1 段波として知られていて、その電極還元は、CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>→Cu(Hg) への反応であるとのべられている。

しかし、近年になって、過剰の水酸化カリウム溶液中の銅イオンは、分光化学的に研究され、あるいは、Sr[Cu(OH)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> のような固体として取り出されている。これらの結果から、水酸化カリウム溶液中では、銅イオンは [Cu(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> のような組成となって存在していると考えるのが妥当であるといわれている。

過剰の水酸化カリウム溶液中の銅イオンが、もし [Cu(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> の組成で存在するならば、ポーラログラム法によっても銅イオンに配位している水酸基の数は、Heyrovsky および Ilkovič の式を用いて推定することができると考えられる。すなわち、還元の際して、5 式に示すような反応によって、4 個の水酸イオンを電極表面に遊離することが推定される。



5 式に示す反応が、可逆的におこなわれるとすれば、水酸化カリウム濃度の変化に対する頂点電位の移動値を

6 式によって計算することができる。算出した理論的な移動値は 120 mV である。

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \log COH^-} = (p-q) \cdot \frac{0.0591}{a} \dots (6)$$

$\Delta E_{1/2}$ : アルカリ単位濃度に対する半波電位の移動値 (この場合は交流ポーラログラムの頂点電位の移動値)

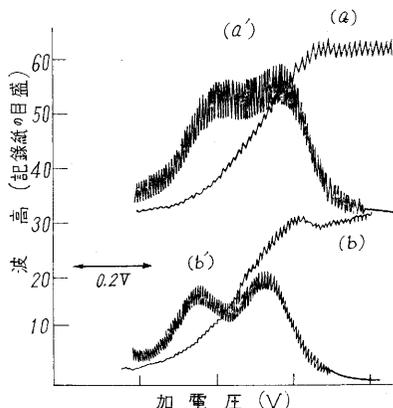
$COH^-$ : 溶液中の水酸イオン濃度

$p$ : 溶液中の錯イオンに配位している水酸イオンの数 (この場合は 4)

$q$ : 還元生成物に配位している水酸イオンの数

$a$ : 電極反応に関与する電子数 (この場合は 2)

よって、交流ポーラログラムにおける還元波について検討すると第 5 図に示すように、1 M 水酸化カリウム支持塩中の 0.2 mM 銅イオンおよび 2 M 水酸化カリウ



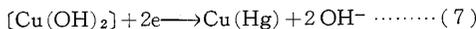
第 5 図 2M および 1M 水酸化カリウム支持塩中の 0.5 mM および 0.2 mM 銅の交流および直流ポーラログラム

ム支持塩中の交流ポーラログラムは、直流ポーラログラムが、1 段波となるのに反して、明らかに二つの頂点をあらし、2 段の還元反応が行なわれていることを示している。

1 M 水酸化カリウム (0.5~1 M 範囲) 支持塩中の 0.2 mM-銅イオンの交流ポーラログラムの頂点電位の変化を実測すると、アルカリ濃度の対数の単位濃度の変化に対して、第 1 波の頂点電位は 56 mV (16°C)、第 2 波のそれは 110 mV であることがわかった。第 2 波の移動値 110 mV は、6 式における  $p$  の値を 4 とした場合の理論値と一致するので、電極表面では、5 式に示されるような反応が行なわれていることが考えられる。

また第 1 波の頂点電位の移動値は、第 2 波のそれにくらべて小さく、その 1/2 である。

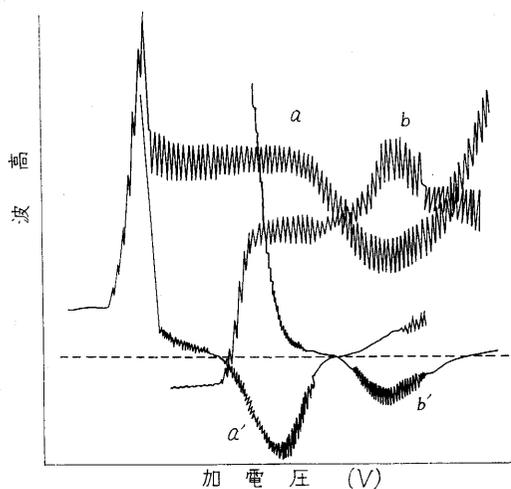
したがって、6式の $p$ の値が2の場合の反応で、その電極反応は7式に示されるような反応であると思われる。



以上の結果から、第1波は $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ 、第2波は $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ のような組成が電極反応に関係することが、交流ポーラログラフ法によって知ることができた。

#### インジウム、ニッケルの極小波<sup>5)</sup>

交流ポーラログラフの研究中に、ロダンカリウム支持塩中のインジウム・イオンとニッケル・イオンとの交流ポーラログラムに、それらの還元電位から、さらに負電位側において、第6図に示したような還元波の向きとは異なった逆向きのポーラログラム(極小波)があらわれることを見出した。



a インジウムの直流ポーラログラム a, a' vs. N. C. E  
a' " 交流ポーラログラム b, b' vs 水銀柱  
b ニッケルの直流ポーラログラム  
b' " 交流ポーラログラム

第6図 0.5 M ロダンカリウム支持塩中の  
2 mM インジウムおよび 1 M ロダンカ  
リウム支持塩中の 2 mM ニッケルの直  
流および交流ポーラログラム

インジウム・イオンの極小波は、ロダンカリウムの濃度とインジウム・イオンの濃度とが一定であれば、いつも同じ大きさであられるが、ニッケル・イオンの極小波は、溶解した直後のロダンカリウム溶液を支持塩としたときの方が、溶解後、長時間を経過した溶液を支持塩としたときよりも、極小波が大きくあらわれる。これらの極小波の大きさは、ロダンカリウムの濃度およびニッケル・イオンあるいはインジウム・イオンの濃度の増加とともに大きくなり、また水銀の滴下が速くなるにしたがって大きくなる。さらに、インジウム・イオンとニッケル・イオンとが共存するときは、二つの極小波が重なりあって、その大きさは、それぞれが単独にある場合の和となって大きくあらわれる。ロダンカリウム溶液に、pH 4.5~4.9 範囲の酢酸-酢酸アンモニウム溶液を添

加すると、インジウム・イオンの直流ポーラログラムの極小波は、消失して、まったく普通の還元波のようになるが、その交流ポーラログラムには、なお小さい極小波があらわれる。

交流ポーラログラムにあらわれる極小現象は、他の金属イオンについても、支持塩の種類によりあらわれるのであるが、この現象のあらわれる原因については、こんごの研究にまちたい。

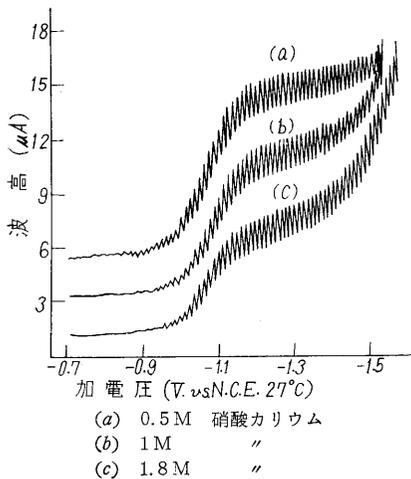
#### 数種支持塩中のニッケルの還元波<sup>6)</sup>

過塩素酸塩を支持塩とするニッケル・イオンの還元波は1段波であることは、従来の研究によって、明らかになっている。しかし、その還元波高が、過塩素酸塩の濃度の影響をほとんどうけないのに反して、塩化ナトリウムあるいは塩化カリウムを支持塩とするときの還元波高は、それら支持塩の濃度の影響をうけて、支持塩の濃度の増加とともに減少することが、Sanborn らによって報告され、この現象に対しては、一価のニッケル・イオン(二価の状態が最も普通である)の生成によるものであると説明されている。また、Vlček によって、塩化ナトリウム支持塩中のニッケル・イオンの還元波には、反応電流が含まれていることが指摘されている。

ロダンカリウム支持塩中のニッケル・イオンの交流ポーラログラムには、上にのべたような極小現象があらわれることから、他の支持塩中のニッケル・イオンの還元波について、検討を行なった結果について次に述べる。

ニッケル・イオンの直流ポーラログラムの波高が、硝酸カリウム支持塩中においても、塩化ナトリウム支持塩中の場合と同様に、支持塩の濃度の影響をうけることを認めた。さらに、臭化カリウム、硫酸カリウム支持塩中において、ニッケル・イオンのポーラログラムは、2段波となることを見出した。

硝酸カリウム支持塩中のニッケル・イオンの直流ポーラログラムを第7図に示すが、その波高は、硝酸カリウムの濃度の増加とともに減少する。1.8 M-硝酸カリウム支持塩中のニッケル・イオンの還元波高と水銀柱の高さの平方根との関係から、その還元電流の中には、拡散電流のほかに、反応電流が含まれていることがわかった。したがって、その反応電流の性質から、還元波高が減少するような高濃度の硝酸カリウム支持塩中のニッケル・イオンは、すでによく知られている  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  の組成だけではなく、硝酸イオンを配位した組成のものも存在し硝酸カリウムの濃度が高くなるにつれて、硝酸イオンを配位したニッケル・イオンの割合が多くなるものと推定される。この場合、電極反応に関係するのは、 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  であることは、ポーラログラムの半波電位から推定されるので、 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  が電極で還元されると、電極表面の  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  の濃度が減少し、そのため、電極表面で  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  と硝酸イオンを配位した



第 7 図 硝酸カリウム支持塩中の 1 mM ニッケルの直流ポーラログラム

組成との間の平衡がやぶれ、硝酸イオンを配位したニッケル・イオンが解離してきて、還元にあずかり、その結果、反応電流があらわれるものと推定される。

従来から、ニッケル・イオンは、硝酸塩支持塩中では  $Ni(H_2O)_6^{2+}$  の状態で溶存するものと知られていたのですが、本実験の結果から、硝酸イオンを配位したのも存在することが推定された。

炭酸カリウム支持塩中の銅、鉛の還元波<sup>7)</sup>

炭酸水素カリウム支持塩中の銅イオンの溶存組成について、Meites は、炭酸水素カリウム溶液による電流滴定を行なった結果から、過剰の炭酸水素カリウムの存在のもとでは、銅イオンは、 $[Cu(HCO_3)_3]^{3-}$  のような組成となって存在しているものと推定した。

交流ポーラログラフ法により、炭酸水素カリウム溶液中の溶存組成について、検討を行なった結果、つぎのような結論が得られた。

銅イオンの交流ポーラログラムの頂点電位は、炭酸水素カリウムの濃度の影響をうけて、支持塩の濃度の増加にしたがって、さらに陰電位側へ移動することがわかった。その頂点電位の移動値は、炭酸水素カリウムの濃度が 0.4 M~1 M 範囲内では、炭酸水素カリウムの濃度の対数の単位濃度の変化に対して、60 mV であることがわかった。

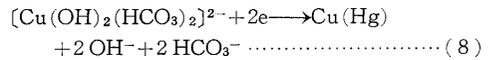
0.5 M 炭酸水素カリウム支持塩中の 0.5 mM 銅イオンの直流ポーラログラムの傾斜  $\log[i/(id-i)]$  vs.  $E$  の関係を示す直線の傾斜は、30 mV となる。この傾斜の値は、2 電子反応の可逆波が示す理論的な傾斜の値とよく一致するので、この還元は、2 電子反応の可逆波であることが推定される。

炭酸水素カリウムの濃度の変化による銅イオンの頂点電位の移動値から、還元反応にさいして電極の表面に遊離される  $HCO_3^-$  の数を 6 式をもちいて計算すると、炭

酸水素カリウムの濃度が 0.4 M~1 M 範囲内では、2 コの  $HCO_3^-$  が遊離されることになる。

さらに、炭酸水素カリウム溶液の水素イオン濃度は、銅イオンの頂点電位に対して影響を与えることがわかったので、水素イオンの濃度と頂点電位との関係をしらべると、溶液の pH 値が 9~10 範囲内では、単位 pH 値の変化に対して、頂点電位は 60 mV の移動を示す。炭酸の pK 値は、6.4 と 10.2 であり、pH 値が此の範囲内であれば、溶液中の炭酸は、すべて炭酸水素イオンの形で存在するので、この頂点電位の移動値から、電極の表面に遊離される水酸イオンの数を、ふたたび 6 式によって計算すると、2 個の水酸イオンが遊離されることになる。

以上のことから、炭酸水素カリウム支持塩中の銅イオンは、電極において、8 式に示したような還元をするものと推定される。



銅イオンへ水酸イオンが配位することは、他の方法によっても証明できた。

鉛イオンの場合についても、銅イオンの場合とまったく同様にして、0.5 M~1 M 範囲の重炭酸水素カリウム支持塩中では、 $[Pb(OH)_2(HCO_3)_2]^{2-}$  の組成のものが電極反応に関係するものと推定された。

多量インジウム中の鉛、カドミウム、亜鉛の同時定量<sup>8)</sup>

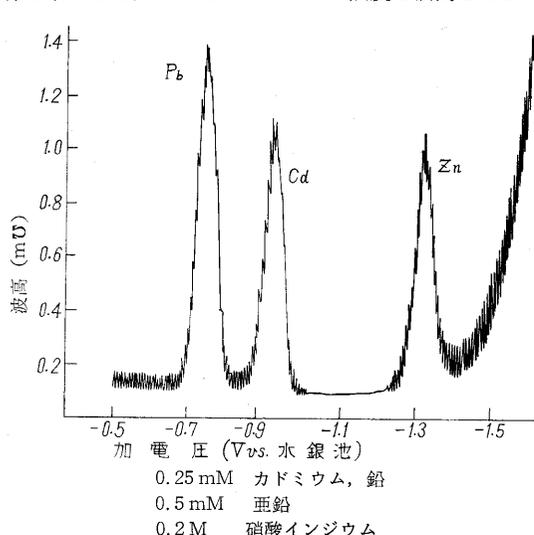
インジウム・イオンとカドミウム・イオンとの還元波は、多くの支持塩中において、ごく接近してあらわれるので、両イオンが共存するときの直流ポーラログラフ法による同時定量は、なかなか困難である。しかし、インジウム・イオンを種々の支持塩中で取り扱っている間にリン酸支持塩中では、最後上昇の波があらわれる電位まで、インジウム・イオンの還元波はあらわれないことを見出したので、リン酸を支持塩として、インジウム・イオンが共存するときのカドミウム、鉛、亜鉛イオンの同時定量を試みた。

リン酸支持塩中では、カドミウム、鉛、亜鉛イオンの交流ポーラログラムは、良い波形で、また高い波高を示す。ただ鉛イオンは、リン酸溶液中での溶解度が低いため、試料溶液中の鉛イオンの濃度は制限される。

1 M- リン酸支持塩中に、0.07 M- 硝酸インジウム、0.25 mM- 鉛、カドミウム、亜鉛イオンが共存し、さらにその上に酸素が溶存しているときの交流ポーラログラムは、第 8 図に示したように、インジウム・イオンは、その他の共存イオンの還元波に対して、ほとんど影響を与えない。しかし、硝酸インジウムの濃度が 0.33 M 付近になると、共存する亜鉛イオンの還元波は、最後上昇の波の影響をうけて、不明瞭となる。

1 M- リン酸を支持塩として、10 mM- 硝酸インジウ

ムが共存するときの鉛、カドミウム、亜鉛イオンの検量線を求めると、それぞれのイオンの濃度と波高とはよく



第8図 1 M リン酸支持塩中の鉛、カドミウム、亜鉛の交流ポーラログラム

比例し、同時定量が行なえる。

リン酸溶液中のインジウム・イオンは、陰イオン交換樹脂への吸着から、 $[\text{In}(\text{H}_2\text{PO}_4)_x]^{(3-2x)+}$ 、 $[\text{In}(\text{HPO}_4)]^{(3-2x)+}$ のような組成となって、溶存することが知られている。これらの錯イオンは、硝酸溶液中の  $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  よりも、さらにいっそう還元されにくいものと思われる。このとき、試料溶液中に、ハロゲン・イオンが共存すると、カドミウム・イオンの波に接近して、インジウム・イオンの波があらわれて、カドミウム・イオンの波高に影響を与えるので、ハロゲン・イオンとくにヨウ素イオンの共存は、ごく微量でもさげなければならない。またタリウム・イオンの共存も定量しようとする鉛、カドミウム・イオンとの波高に影響を与えるので、タリウム・イオンが共存する場合の波高の測定には、注意する必要がある。

#### ニトロフェノールの還元波<sup>9)</sup>

交流ポーラログラフ法を、有機分析の分野にも応用する目的で、ニトロフェノールの交流ポーラログラムについて実験を行なってみた。その結果、オルソ、メタ、パラの三異性体の各交流ポーラログラムは、支持塩溶液が酸性側よりも、アルカリ性側の方が良い波形となり、また比較的の高い波高をあらわすので、分析化学的な見地から、主として苛性アルカリ溶液中の還元波について、直流ポーラログラムと比較しながら実験をすすめた。

直流ポーラログラフ法によるニトロフェノールの3種の異性体の還元波については、従来から詳細な研究報告がなされている。すなわち、いろいろの水素イオン濃度の支持塩中における半波電位や、またある水素イオン濃度のとき、ニトロフェノールの非解離分子と解離分子

(イオン状) ともにつづく2段の還元波を示すことなどは、志方・渡辺らによって報告されている。

また酸性溶液中のパラ化合物とオルソ化合物とのポーラログラム的挙動が異なることについては、Astle, McConnell および Oeshpande, Parthasarathy らによって、つぎのように推定されている。それは、オルソ化合物は酸性溶液中では、分子内水素結合を有し、電極における還元途中段階で安定な中間生成物を生ずるため、その波高がアルカリ性溶液中であらわれる波高よりも、低くあらわれるのであるとべている。しかしそれらの直流ポーラログラムと交流ポーラログラムとの比較検討の結果、ニトロフェノール中のニトロ基の電極還元が、アミンへの還元途中段階でとまると考えられている還元波には、反応電流が含まれていることが明らかになった。

また、メタ化合物の場合にも、その直流ポーラログラムの波高は、アミンにまで還元されるといわれているパラ化合物の示す還元波高よりも低くあらわれる。

本研究の結果は、パラ化合物よりも低い波高を示す 0.5 M- 水酸化カリウム溶液中、および 0.5 M- アンモニアと 0.4 M- 塩化ナトリウムとの混合支持塩中において、得られる還元電流の中には、反応電流が含まれていることが明らかになった。

したがって、反応電流が含まれているこれらの還元波の波高から、電極反応の正しい推定はできないものとする。このような反応電流のあらわれる原因からみて、オルソ、メタ、パラフェノールは、これらの溶液中において、それぞれがいくつかの異なった溶存状態で存在して、それらがお互いに、平衡状態にあるものと推定されるべきであろう。

**あとがき** 以上のべてきたように、交流ブリッジ式交流ポーラログラフを用いて、いままでの直流ポーラログラフ法では、推定されないような、便利な点、または、新しい事実をみつけた。さらに今後の研究によって、本所でうまれた交流ブリッジ式交流ポーラログラフの有用性をますますたかめてゆきたいと思う。

**感謝のことば** 本研究を行なうにあたり、種々ご指導をいただきました本所の高橋武雄教授ならびに有益なご助言をいただきました東京大学航空研究所の仁木栄次教授に深く感謝する。  
(1962年9月24日受理)

#### 文献

- 1) 高橋武雄・仁木栄次. *Talanta*, **1**, 245 (1958)  
仁木栄次, *化学の領域* **10** 203 (1956)
- 2) 白井ひで子 *分析化学* **8** 311 (1959)
- 3) " *日 化* **80** 609 (1959)
- 4) " *日 化* **80** 1435 (1959)
- 5) " *日 化* **81** 1248 (1960)
- 6) " *日 化* **82** 339 (1961)
- 7) " *日 化* **82** 1179 (1961)
- 8) " *分析化学* **9** 206 (1960)
- 9) " *日 化* **81** 1578 (1960)