研　究　速　報

直流ポーラログラフによるニッケルの還元波について

On Reduction Wave of Nickel by D. C. Polarograph

高　橋　武　雄・白井ひで子

一般に，ニッケル（Ⅱ）のポーラログラムは1段波であることが知られているが，著者らは，ニッケルのポーラログラムが，つぎのような支持塩中で2段波を示すことを認めた．

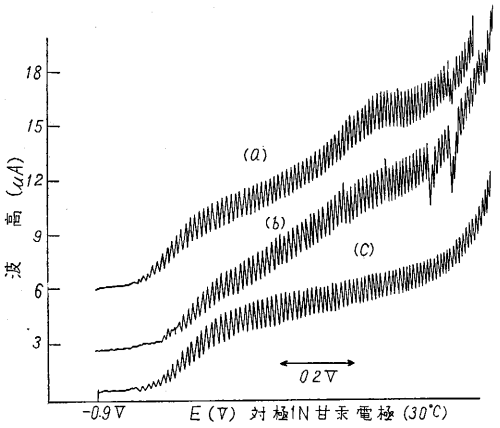
1）　硫酸カリウム支持塩

第1図(a) に示すように，硫酸カリウムの濃度が 0.3M 付近では，その直流ポーラログラムは明らかに2段波を示す．0.005% ゼラチンの添加により第2波は消失し，第1波だけとなる(c)．また硫酸カリウムの濃度が 0.5M 付近になると (b) に示すように，1段波のようになる．

0.3M 硫酸カリウム中の第1波の波高と $\sqrt{h}$（水銀柱の高さの平方根）との関係を示す直線は，第2図(b)に示すように原点を通らない．したがって，第1波は反応速度電流を含んでいることが推定される．また第1波と第2波とを含めた全波高と，$\sqrt{h}$ との関係を示す直線 (a) は原点を通ることから，全限界電流は拡散律速によるものと思われる（図中 RskΩ は Rs2kΩ，の誤り）．

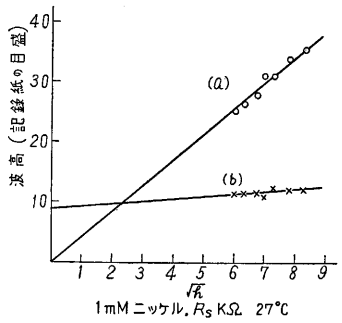
2）　臭化カリウム支持塩

第3図に示すように 0.8M 臭化カリウム中のニッケ



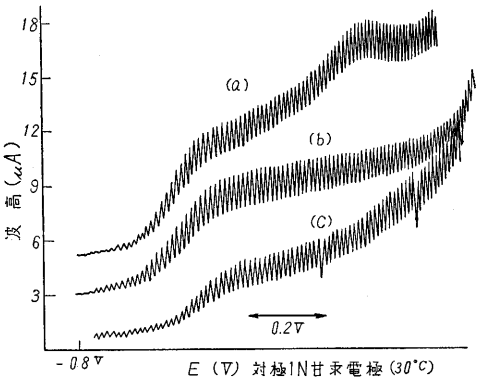
a)　0.3M 硫酸カリウム
b)　0.45M　〃
c)　0.3M　〃 (0.005% ゼラチン)

第1図　硫酸カリウム支持塩中の1mM ニッケルの直流ポーラログラム



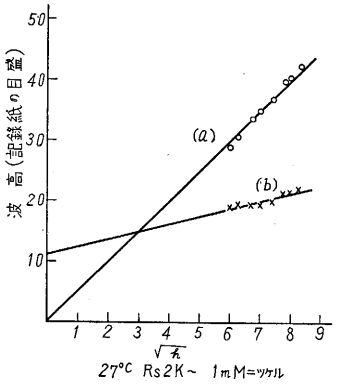
（a）　第1波＋第2波
（b）　第1波

第2図　0.3M 硫酸カリウム支持塩中のニッケルの波高と $\sqrt{h}$ との関係



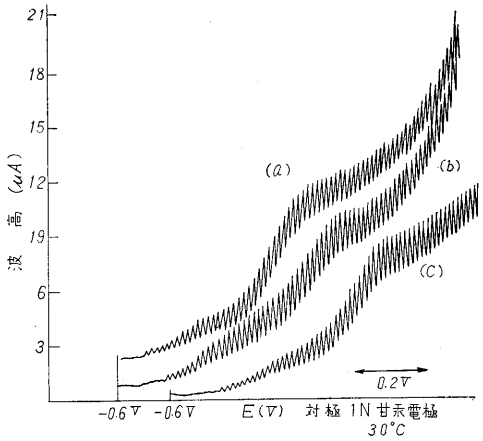
a)　0.8M 臭化カリウム
b)　〃　(0.005% ゼラチン)
c)　1.8M 臭化カリウム

第3図　臭化カリウム支持塩中の1mM ニッケルの直流ポーラログラム



（a）　第1波＋第2波
（b）　第1波

第4図　0.8M 臭化カリウム支持塩中のニッケルの波高と $\sqrt{h}$ との関係

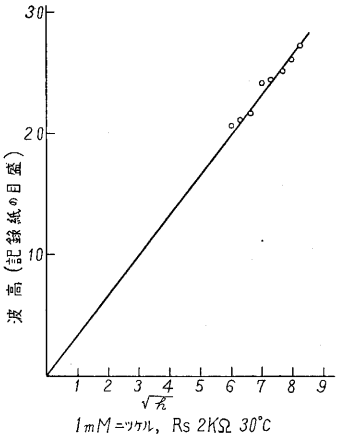


(a)　0.5M 亜硝酸カリウム
(b)　1M　　〃
(c)　〃　　〃 (0.005% ゼラチン)
第5図　亜硝酸カリウム支持塩中の1mM ニッケルの直流ポーラログラム

ルの還元波は2段波である (a) が 0.005% ゼラチンの添加により (b) に示すように，第2波は消失し，第1波だけとなり1段波のようになる．また臭化カリウムの濃度が高くなると，さらに第1波は低くなり，第2波の存在も不明となる．第4図に 0.8M 臭化カリウム中の第1波の波高と $\sqrt{h}$，および第1波と第2波とを含めた全波高と $\sqrt{h}$ との関係および 0.005% ゼラチンを添加した場合の還元波高と $\sqrt{h}$ との関係を示したが，2段波を示すときの第1波とゼラチンを添加した場合の還元波には反応電流が含まれていることを示している．また全限界電流は拡散律速によるものであることが認められる (図中 Rs 2k～は Rs 2kΩの誤り)．

3)　亜硝酸カリウム

0.5M～2M 亜硫酸カリウム支持塩中では，第5図 (a) および (b) に示すようにニッケルの還元波は2段



第6図　0.5M 亜硝酸カリウム支持塩中のニッケルの波高と $\sqrt{h}$ との関係

波であることが認められるが，この場合は，硫酸カリウムおよび臭化カリウム支持塩中においてあらわれる還元波とは異なって，0.005% ゼラチンの添加によっても，還元波形は影響をうけない(c)．第1波と第2波とは接近しているために第1波に反応電流が含まれるか否か不明であるが，第1波と第2波を含めた全限界電流は第6図に示すように波高と $\sqrt{h}$ との関係を示す直線が原点を通ることから拡散律速によるものであることが認められる．

硫酸カリウムおよび臭化カリウム支持塩中のニッケルの第1波，および亜硝酸カリウム中の第2波の半波電位はともに約 −1.1 V で $Ni(H_2O)_6^{2+}$ の示す半波電位にほぼ一致する．亜硝酸カリウム中の第1波は $Ni(H_2O)_6^{2+}$ の半波電位よりも正電位側にある．これらの還元波形が支持塩の濃度の影響をうけることから，第1波および第2波はそれぞれ $Ni(H_2O)_6^{2+}$ の還元，あるいは支持塩の陰イオンを配位した組成の還元によるものと思われる．

(1960. 9. 5)

次　号　予　告　(12 月 号)

特　集　——観測ロケット特集号——

カッパロケット計画……糸川　英夫
観測ロケット用電気関係機器……高木　昇・斎藤　成文・野村　民也・浜崎　襄二
ロクーン……平尾　収・岡本　智
ロケットによる観測の計画……前田　憲一
カッパロケットの構造について K-8 を中心として……森　大吉郎
カッパロケットの空気力学……玉木　章夫
レーダ用低雑音受信機……斎藤　成文・浜崎　襄二
実験実施事務……下村潤二朗