

有機溶媒中の遊離硫黄のポーラログラム

早 瀬 忠 次 郎

有機溶媒中の遊離硫黄のポーラログラム的研究は E. Hall⁽¹⁾, B. H. Eccleston⁽²⁾ 等の報告があるが、筆者は生研式ペン記録型ポーラログラム装置を用いて数種の非水溶媒中の遊離硫黄の還元波について研究した。その結果を簡単に報告する。

1. 装置及び薬品

ポーラログラムは生研式ペン記録型ポーラログラムを使用した。

電解槽は 0.1 N KCl の寒天橋によつて甘汞電極と接続する型で液容量は 10 cc. である。

滴下極は 16.5°C で 550 mm Hg の時 7.01 mg/sec. であつた。

使用した溶媒はすべて化学用特級品で、それを更に一回蒸溜した。試料硫黄は Merk 社製の純度 99.9% のものを使用した。

使用溶媒の組成

溶媒番号	成分 溶 媒	無 関 係 塩
No. 1	ピリジン 19cc. メタノール 180cc. 濃 塩 酸 1.5cc.	ピリジン-ピリジニウム・塩酸
No. 2	メタノール	0.1 N LiCl
No. 3	ベンゾール 200cc. メタノール 50cc.	0.1 N LiCl
No. 4	ピリジン 19cc. メタノール 180cc.	0.1 N LiCl

No. 1 は Hall が石油中の遊離硫黄分のポーラログラム定量法の溶媒として呈出しているものである⁽¹⁾。

2. 方 法

溶媒 10 cc. を電解槽にとり、電解水を 10~20 分間通じて溶媒中の酸素を完全に除去する。電解槽の前には溶媒の揮発及び酸素の再吸収を防ぐためにその溶媒と同じ溶媒を入れた洗滌壺を附した。

対極にはすべて 1 N KCl の甘汞半電池を使用した。

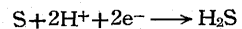
pH は硝子電極 pH メーターにより測定した。標準硫黄液は上記純硫黄をピリジンに定量的に溶解して調製し、これをマイクロピペットで溶媒に加えた。

3. 結 果

a. 溶液の pH について。 上記溶媒の pH を測定し次のような値を得た。これ等の溶媒を用いて遊離硫黄 No. 1.....3.7~3.8 のポーラログラムを求めたところ No. 1 以外のものはすべて No. 3.....6.2~6.3 著しい極大波を生じ又その拡散 No. 4.....ca. 7.5 電流 (i_a) は小で、しかも硫黄濃度と直線性を示さなかつた。であるから No. 2 及び No. 3 に微量の HCl を添加してその pH をより酸性側に移動させて測定を行い pH による極大波の高さ (i_{max}) の変化について検討した。それによると No. 2 では強酸性側では完全に i_{max} がなくなり、又 i_a は増大して濃度と直線関係を示すにいたつた。しかし No. 3 では i_{max} は減少するが、完全な除去はできなかつたし、 i_a の値は非常に小さく良結果を得なかつた。No. 2 における pH と i_a 及び i_{max} の関係を第 1 図に示す。これは温度 12~14°C. 硫黄濃度 0.606 mM·L⁻¹ で得られた。すなわち i_{max} は pH=3 以下では完全に 0 となるが、 i_a は pH=0.3 以下となつてはじめて濃度と直線性を有する程度に増大する。だからメタノール-LiCl 溶媒中の遊離硫黄分の定量には HCl を加えて pH を 0.3 以下に下げたを行わねばならない。なお、HCl の代りに極大波抑制剤としてメチル・レッド、ポリビニールアルコール、アラビアゴム等を使用して見たが効果を認めなかつた。

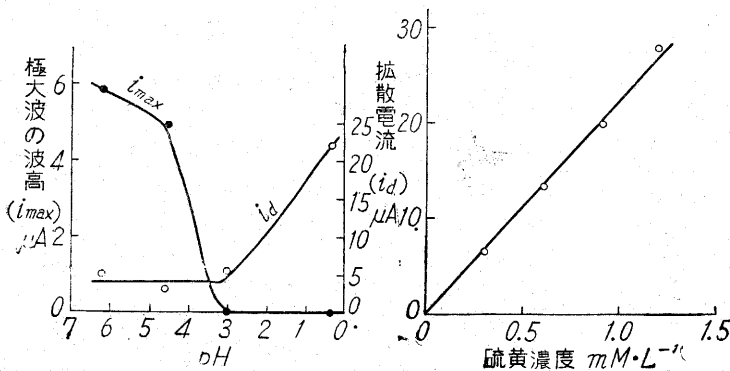
b. 硫黄濃度と拡散電流 No. 1 において硫黄濃度 (c) と拡散電流 (i_d) との関係を求め第 2 図を得た。温度 23°C, $m^{2/3} t^{1/6} = 4.50 \pm 0.02 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{sec}^{1/6}$ である。 i_d - C 曲線は原点を通る直線となり、少くとも 0.3~1.2 mM·L⁻¹ の濃度範囲では定量可能なことがわかつた。

Hall⁽¹⁾ は同様な結果から $E_{ae} = E_{1/2} - \frac{0.0591}{N} \log (i/i_a - i)$ において E_{ae} と $\log (i/i_a - i)$ は直線となり、又その時の N はほぼ 2 となることを報告し、



なる反応式を呈出している。しかし本研究では E_{ae} と $\log (i/i_a - i)$ との間には直線性を認めたが、 N =約 1.8 であつた。又 $i_d = 605 N D^{1/2} cm^{2/3} t^{1/6}$ の式から Hall の述べるように $N=2$ として遊離硫黄の拡散恒数を求めたところを $D = 1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ を得た。

(19頁に続く)



第 1 図

第 2 図