(日本化学会誌, 1973, p. 282~286)

t -ペンチルアルコールのテンサメトリー波に 対する支持電解質の影響

(1972 年 9 月 6 日 受理)

沢本 博道*・溝 淵 勉*・藤永 太一郎**

t -ペンチルアルコールの濃度を一定 (0.05 mol/l) にして, 支持電解質の濃度を变化させて, テンサメトリー波を測定した。このような場合二つのことが考えられる。一つは塩析効果により, 有機物が吸着しやすい状態になることであり, もう一つはイオンの特異吸着により, 有機物の吸着を減少させるか, あるいは吸着電位領域を狭くする働きをすることである。支持電解質としては, KF, KCl, KBr, KI, KSCN, Na_2SO_4 を 0.1 N から 0.5~3 N まで变化させて用いた。

その結果, KF と Na_2SO_4 の場合は, 塩析効果が勝り, 支持電解質の濃度の増大とともに, 吸着電位領域, 吸着-脱着ピークとも増大する。KI と KSCN の場合は逆に, イオンの特異吸着が勝り, 支持電解質の濃度の増大とともに, 吸着電位領域, ピークとも減少する。KCl と KBr の場合は, 塩析効果と特異吸着の両方が作用する。すなわち 1 N ぐらいまでは, 特異吸着の効果により吸着電位領域が狭くなるが, 塩析効果により吸着領域内の吸着量は増大する。1 N 以降は塩析効果が勝り, 吸着量, 吸着電位領域とも増大すると考えられる。

1 緒 言

有機物の水銀電極への吸着の研究は多く行なわれているが^{1)~3)}, それらの研究は種々の支持電解質の種々の濃度において行なわれている。有機物の電極への吸着現象を統一的に理解しようとする試みがあるが^{4)~10)}, かならずしも満足のいく結果が得られていない。その原因には理論的に不十分な点もあるが, 実験データとして上に述べたように, 種々の支持電解質の種々の濃度においての値を用いていることも一因であると考えられる。

支持電解質の影響が大きいのは確かであるが, これを中心的に取り上げた論文は少ない^{11)~14)}。著者らは, よく用いられる支持

電解質の濃度を種々变化させて, 有機物の電極への吸着の現象を, 交流ポーラログラフ法と滴下時間-電位曲線により検討した。

2 実 験

テンサメトリー波の測定には, 柳本ブリッジ式交流ポーラログラフ PA-102 型を用いた。 t -ペンチルアルコールおよびその他の試薬は, 特級試薬をそのまま用いた。

一般に交流ポーラログラフの測定においては, 溶存酸素の影響が若干あることがあり, コン跡の除去の必要はないが¹⁵⁾, 酸素の除去が好ましいとされている。しかし, 窒素ガスや水素ガス通気による除酸素では, t -ペンチルアルコールのような揮発性物質では, 溶存濃度を一定にたもつのは困難である。用いた支持電解質の 0.1 N と 1 N において, ほとんど除酸素したものと, 除酸素しないものを比較した結果, ほとんど変化がなかったのので, 前回¹⁶⁾と同様に, 原則として水素ガスなどを通気せずにポーラログラムを測定した。

3 結 果

ブリッジ式交流ポーラログラフでも, テンサメトリー波(吸着-脱着ピーク)が定量的に測定できることが示されているが¹⁷⁾, 著者らはつぎのような実験により再検討した。すなわち 0.1 N KCl 溶液中で, t -ペンチルアルコールの濃度を变化させて, 交流

- * 高知大学教育学部化学教室, 高知市朝倉
 ** 京都大学理学部化学教室, 京都市左京区北白川追分町
- 1) A. N. Frumkin, B. B. Damaskin, "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 3, ed. by J. O'M. Bockris, Butterworths, London (1964).
 - 2) "Electrosorption", ed. by E. Gileadi, Plenum Press, New York (1967).
 - 3) H. Jehring, *J. Electroanal. Chem.*, 21, 77(1969).
 - 4) B. B. Damaskin, *ibid.*, 21, 149(1969).
 - 5) B. B. Damaskin, *ibid.*, 23, 431(1969).
 - 6) B. B. Damaskin, A. Frumkin, A. Chizhov, *ibid.*, 28, 93 (1970).
 - 7) B. B. Damaskin, A. N. Frumkin, *ibid.*, 34, 191(1972).
 - 8) J. O'M. Bockris, M. A. Devanathan, K. Müller, *Proc. Roy. Soc. London, A* 274, 55(1963).
 - 9) J. O'M. Bockris, E. Gileadi, K. Müller, *Electrochim. Acta*, 12, 1301(1967).
 - 10) E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem.*, 30, 123(1971).
 - 11) B. Breyer, S. Hacobian, *Aust. J. Chem.*, 9, 7(1956).
 - 12) H. H. Bauer, H. R. Campbell, A. K. Shallal, *J. Electroanal. Chem.*, 21, 45(1969).

- 13) S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 28, 257(1970).
- 14) A. K. Shallal, H. H. Bauer, D. Britz, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 36, 767(1971).
- 15) D. C. Grahame, *Chem. Revs.*, 41, 499(1947).
- 16) 藤永太一郎, 伊豆津公祐, 沢本博道, 日化, 89, 759(1968).
- 17) M. Senda, I. Tachi, *Rev. Polarog.*, 10, 79(1962).

ポーログラフで測定した。その結果 *t*-ペンチルアルコールの濃度変化による、吸着・脱着ピーク波高、ピーク電位の変化は、交流ブリッジ、および整流式交流ポーログラフで得られた結果と同様の傾向を示すことが明らかになった。

以下の実験では 0.05 mol/l *t*-ペンチルアルコールに対して、支持電解質としては、予備実験の結果から、KF, KCl, KBr, KI, KSCN, Na₂SO₄ について検討することにした。

支持電解質の種類および濃度を変えると、交流ポーログラムは大きく影響を受けた。その場合より正電位側のピークがいちじるしく変化し、より負電位側のピークはあまり大きくは変動しなかった。これらの影響はあとに述べるように、イオンの特異吸着と関係があると考えられる。ここに用いたカチオンは特異吸着しないので、上記のようにより負電位側のピークはあまり変動しないと思われる。アニオンの特異吸着によって、つぎのように三つのタイプに分けることができる。すなわち一つは、ほとんど特異吸着しないか、特異吸着の弱い KF, Na₂SO₄ であり、一つは非常に特異吸着の強い KI, KSCN であり、もう一つは、ある程度特異吸着する KCl と KBr である。この三つのグループで傾向が異なるので、別々にとりあげることにする。

3.1 KF と Na₂SO₄ の場合

図1に KF, 図2に Na₂SO₄ のそれぞれ濃度を変化させたときのテンサメトリー波への影響を示した。*t*-ペンチルアルコールは二つの吸着・脱着ピークをもつ。図1において、Ep⁺, Ip⁺ はそれぞれより正電位側のピーク電位、ピーク波高であり、Ep⁻, Ip⁻ はより負電位側のピーク電位、ピーク波高である。これらの記号は図2, 5, 6, 8, 9においても同様である。支持電解質の濃度が增大するにつれて、吸着・脱着ピーク電位は零電荷電位より遠ざかり、すなわち吸着電位領域 (Ep⁺-Ep⁻) は広がり、ピーク波高は増大してゆく。これは、支持電解質の濃度を一定にして、*t*-ペンチルアルコールの濃度を増大していったときと同じ傾向である。しかし、後者の場合には、その濃度の対数とピーク波高との間は直線になるが¹⁾、前者は必ずしもこれにしたがわない。

支持電解質の濃度を一定にして、有機物の濃度を変化させたときには、ピーク波高やピーク電位の増大は、有機物の電極への吸

着量の増大と対応することはすでに明らかである¹⁾。しかしいまの条件のような場合、すなわち有機物の濃度を一定にして、支持電解質の濃度を変化させるときにも通用するかどうかは明らかでない。

電気毛管曲線からは Gibbs の吸着式を用いて、直接吸着量を求めることができるので、この方法を併用すればよいと考えられる¹⁸⁾。しかしこれはかなりめんどうであるし、また今回の目的には、吸着量の絶対値を求める必要はない。支持電解質の界面張力と有機物が存在するときの界面張力の差 $\Delta\gamma$ が、吸着量の一つの

Fig. 2 Effect of concentration of Na₂SO₄ solution on tensammetric waves

0.05 mol/l *t*-pentyl alcohol

Ep⁺, Ep⁻: Peak potential, Ip⁺, Ip⁻: Peak height

Fig. 1 Effect of concentration of KF solution on tensammetric waves

0.05 mol/l *t*-pentyl alcohol

Ep⁺, Ep⁻: Peak potential, Ip⁺, Ip⁻: Peak height

Fig. 3 Relation between Δt (difference of drop times) and Γ (surface excess)

Δt : Solid lines, Γ : Dotted lines

(a), (b): 10^{-4} mol/l 2,2'-Bipyridine in 0.5 N KCl solution

(c), (d): 5×10^{-4} mol/l 2,2'-Bipyridine in 0.5 N KCl solution

Fig. 4 Variation of Δt with electrode potentials
0.05 mol/l *t*-pentyl alcohol
(a) : 0.1 N KF, (b) : 1 N KF, (c) : 0.1 N Na_2SO_4 ,
(d) : 1 N Na_2SO_4

Fig. 5 Effect of concentration of KI solution on
tensammetric waves
0.05 mol/l *t*-pentyl alcohol
 Ep^+ , Ep^- : Peak potential, Ip^+ , Ip^- : Peak height

目やすになると考えられる¹⁹⁾ので、 Δt にほぼ比例する滴下時間差 Δt (支持電解質の滴下時間と有機物が存在するときの滴下時間の差) でもって、吸着量の大小を取り扱うことにする。図3は参考文献 18 のデータを使って、この妥当性を示したものである。

図4に KF と Na_2SO_4 のそれぞれ 0.1 N と 1 N 中の Δt - E 曲線を示した。図から明らかなように、いずれも 1 N の方が Δt が大きく、吸着電位領域も広いことがわかる。したがって、テンサメトリー波の増大も、吸着量の増大のためであることがわかる。

3.2 KI と KSCN の場合

図5、図6に示したように、KI と KSCN の場合は、KF, Na_2SO_4 とはまったく対称的である。より負側のピークがあまり変動しないのは同じであるが、KI, KSCN の濃度の増大とともに吸着電位領域は狭くなり、ピーク波高も小さくなる。1 N KI にいたっては、ピークがみられないほどである。

図7に Δt - E 曲線を示したが、これらも支持電解質の濃度が増大すると、吸着量が減少することを示している。結局 KI と

Fig. 6 Effect of concentration of KSCN solution on
tensammetric waves
0.05 mol/l *t*-pentyl alcohol
 Ep^+ , Ep^- : Peak potential, Ip^+ , Ip^- : Peak height

Fig. 7 Variation of Δt with electrode potentials
0.05 mol/l *t*-pentyl alcohol
(a) : 0.1 N KI, (b) : 0.5 N KI, (c) : 0.1 N KSCN,
(d) : 1 N KSCN

KSCN の濃度が増大すると吸着量は減少し、それにともなうテンサメトリー波も小さくなる。

3.3 KCl と KBr の場合

図8、図9に KCl と KBr の場合を示した。この場合は、すでに述べた二つの場合の、両方の性質をかねそなえているように思われる。すなわち電位に関しては、ある濃度 (0.5~1 N) までは吸着電位領域は狭くなるので、吸着量は減少するようにみえる。ところがそれを越えると、吸着電位領域は広くなるので、吸着量は増大するようにみえる。しかるに、ピーク波高は単調に増大し、これからは吸着量は単調に増大することが推定される。簡単に考えると、電位と波高の挙動は矛盾した結果を引きだすように思われる。

図10に Δt - E 曲線を示した。これによると、0.1 N よりも 1 N の方は、吸着電位領域は狭いが、吸着領域内の吸着量は大きいこ

19) S. G. Meibuhr, *Electrochim. Acta*, 10, 215(1965).

Fig. 8 Effect of concentration of KCl solution on tensammetric waves

0.05 mol/l *t*-pentyl alcohol

Ep⁺, Ep⁻: Peak potential, Ip⁺, Ip⁻: Peak height

Fig. 9 Effect of concentration of KBr solution on tensammetric waves

0.05 mol/l *t*-pentyl alcohol

Ep⁺, Ep⁻: Peak potential, Ip⁺, Ip⁻: Peak height

とがわかる。すなわち、吸着量は支持電解質の濃度の増大とともに、いよいよ増大するが、吸着電位領域は 0.5~1 N において極小になるため、上に述べたピーク波高と吸着電位領域との外見上の矛盾が生じると考えられる。

4 考 察

以上のように有機物の濃度を一定にして、支持電解質の濃度を増加させてゆく場合においては、二つのことが考えられる¹²⁾。一つは塩析効果により、有機物が吸着しやすい状態になることである。すなわち、溶液に溶けにくいものほどよく吸着するわけで²⁰⁾、

Fig. 10 Variation of Δt with electrode potentials

0.05 mol/l *t*-pentyl alcohol

(a): 0.1 N KCl, (b): 1 N KCl, (c): 0.1 N KBr, (d): 1.0 N KBr

支持電解質の濃度を増加させることが、あたかも有機物の濃度を増加させたかのように働くと考えられる。もう一つはイオンの特異吸着の影響である。これはイオンと有機物の競争吸着になり、有機物の吸着を減少させるか、あるいは吸着電位領域を狭くする働きをすると考えられる。

ここに用いた支持電解質のカチオンは特異吸着しないので、より負側のピークに対しては、塩析効果のみが働くと考えられる。アニオンのうち F⁻ はほとんど特異吸着しないし、SO₄²⁻ もあまりしない¹⁵⁾。したがって、3.1 の場合のより正側のピークに対しては、やはり塩析効果のみが働くと考えられる。これに対して I⁻ や SCN⁻ はいちじるしく特異吸着するので¹⁵⁾、3.3 の場合は、塩析効果より特異吸着の効果が大きく、吸着量も減少すると考えられる。Cl⁻ と Br⁻ もかなり特異吸着するが、I⁻ や SCN⁻ ほどではないので¹⁵⁾、塩析効果と特異吸着による効果との二つが働いていると考えられる。すなわち 1 mol/l までは特異吸着の効果により吸着領域が狭くなるが、塩析効果により吸着電位領域内の吸着量は増大する。1 mol/l 以降は塩析効果が勝り、吸着量、吸着電位領域とも増大すると考えられる。

柳本ポラログラフ PA-102 型を使用させていただいた高知大学文理学部化学教室に対して感謝の意を表します。

(1971 年 10 月, 第 17 回ポラログラフーおよび電気分析化学討論会発表)

- 20) M. A. V. Devanathan, B. V. K. S. R. A. Tilak, *Chem. Rev.*, 65, 660(1965).

Effect of Supporting Electrolytes on the Tensammetric Waves of *t*-Pentyl Alcohol

Hiromiti SAWAMOTO*, Tsutomu MIZOBUCHI* and Taitiro FUJINAGA**

* Chemistry Institute, Faculty of Education, Kochi University; Asakura, Kochi-shi, Japan

** Chemistry Institute, Faculty of Science, Kyoto University; Sakyo-ku, Kyoto-shi, Japan

It is widely recognized that supporting electrolyte has an important effect on adsorption, but few systematic studies have been done hitherto. The authors investigated the effect of supporting electrolyte on the adsorption of organic compounds at electrode. Tensammetric waves were measured by Yanagimoto Polarograph PA-102, and drop time-potential curves were used for analyses of the effect.

Tensammetric waves of 0.05 mol/l of *t*-pentyl alcohol (constant concentration) were measured varying the supporting electrolyte concentration. In such a case, two effects are considered. One is salting out effect which increases the adsorption of organic compounds on electrode. The other is ionic specific adsorption which either reduces the adsorption of organic compounds on electrode or narrows the adsorption potential region-potential region between two adsorption-desorption peak potentials (E_p^+ , E_p^-).

In the solution of KF or Na_2SO_4 , salting out effect outweighed the other, so that the adsorption potential region and adsorption-desorption peak heights (I_p^+ , I_p^-) increased with the elevation of electrolyte concentration (Fig. 1, Fig. 2 and Fig. 4). In the solution of KI or KSCN, ionic specific adsorption outweighed the other, so that the adsorption potential region and peak heights decreased with the elevation of electrolyte concentration (Fig. 5, Fig. 6 and Fig. 7). In the solution of KCl or KBr, both effects existed. Up to about 1 N solution, ionic specific adsorption narrowed the adsorption potential region (Fig. 8 and Fig. 9), while salting out effect increased the surface excess in the adsorption potential region (Fig. 10). Above 1 N solution, salting effect outweighed the other and both surface excess and adsorption potential region increased.