無機分析化学における最近の話題*

藤 永 太 一 郎**

過酸化水素接触波

ポーログラフ分析法は微量定量にその特長があるとされているが、最近の冶金学その他の進歩によつて、微量成分は主成分に対して0.01%以下である場合が多くなつた。之はポーログラフ分析法の丁度限界であつて、ポーログラフ法が何等かの増感法(装置の面からでもよい)を見出さない限り、今後次第に鋭敏な呈色反応による比色分析法等に置き換えられるようになるかもしれない。

さて、硫酸酸性溶液中の第2鉄イオンは、略々+0.30V(対S.C.E.)なる水銀溶出電位から突然上昇して直ちに拡散電流に達する波を示す事はよく知られている。この検液中に少量の過酸化水素を添加すると第2鉄の抑制電流は著しく高揚される。即ち鉄に対する感度が増大するのである。此の効果は最初 Wiesner¹⁾により見出され、Kolthoff, Parry^{2) 3)}が多くの無機イオン例えばタングステン、モリブデン、ヴァナジン等について詳細に研究した。吾国でも最近、吉沢、武藤等は食塩中の微量ヴァナジンの定量に此の効果を利用した⁴⁾。

この高揚効果は過酸化水素の接触酸化に基づく1種の Kinetic Current であつて、次式の電極反応に於て、

Fe⁺⁺⁺は次の Kinetic Reaction によつて再生するといわれる。

従つて(2)式の反応がこの Kinetic Current を

律速する。結論的には(1)(2)式の反応がCyclicに行われる事によつて高揚されるものである。

このFe-H₂O₂等のような接触効果は一般的に云つて次のような場合に生ずる。即ち「2つの酸化体が共存し一方の酸化体が電極還元を受けるとその還元体は直ちに他方の酸化体によつて酸化される」、然もこの際「第2の酸化体は還元に対する過電圧が大であつて、第1の酸化体が還元拡散電流を与える電位では還元電流を生じない」という条件を満足しなければならない。

この様な事は所謂可逆的な酸化還元系ではあり得ない事であるから実際上も極めて珍しい現象といわねばならない。

第2鉄の過酸化水素接触によるKinetic Current は〔Fe⁺⁺⁺〕が7×10⁻⁵自至2.5×10⁻⁴Mの間に於てよくその濃度と比例する。この際〔H₂SO₄〕=0.25M, 〔H₂O₂〕=0.04Mであり、尙お酸濃度は0.1~0.33Mの間に於て変化なく又酸は硝酸、過塩素酸でも同様である。(2)式から明かであるようにこの Kinetic Current の大さは〔H₂O₂〕にも支配される。尙お又 Kinetic

第1圖 タングステン-H₂O₂ 波

曲線1: 3.2×10⁻³ M-W⁺³
 曲線2: 同上 (但3.2×10⁻³M~H₂O₂)
 曲線3: 3.6×10⁻⁵M~W⁺⁶(但0.0203M~H₂O₂)
 何れも0.25M~H₂SO₄溶液。

* Recent Polarographic Topics of Inorganic Analysis.

** Taitiro Fujinaga, 京都大學理學部化學教室

Current の特徴として温度係数も比較的大きく
上記条件に於て 1°C 当り 4.6% に達する。極大
抑制剤であるゼラチンの影響も無視出来ない。
原報²⁾では更にアルコール、アクリロニトリル
等の該波抑制現象について詳細に検討しており、
分析化学的な応用については触れていない。
然しながら斯様な、いわば化学的増感法は今後
分析化学の見地から一層重要になると思われ
る。

Mo^{+6} , W^{+6} , V^{+5} についても同様の接触波が
得られ、之等は何れも $+0.15 \sim +0.3\text{V}$ (対 S. C.
E.) に極大波形として現われる。原著者等によ
れば之は之等の金属と H_2O_2 の間に生ずる過酸
化物が還元されるものであるとしている。

之等の波は稀硫酸溶液中に於て生じ、 10^{-6}M 迄
検出されるが、尙お磷酸緩衝液 ($\text{pH} = 5$) 中
では Mo の波は約 10^{-7}M 迄、 V の波は 10^{-8}M 迄検
出せられるという。

文 献

- 1) K. Wiesner: Collection Czech. **12**, 64 (1947).
- 2) I. M. Kolthoff, E. P. Parry: J. A. C. S., **73**, 3718
(1951).
- 3) ibid, **73**, 5315 (1951).
- 4) 吉澤四郎, 武藤英二, 檜垣英一, 郡正治: 分析化
学討論会 (1954年5月於京都大学).

(昭29, 6, 5受理)

電気化学の分野における対流物質移動 (其の1)*

吉澤四郎, 麻田龜雄**

内 容 目 次

I	緒	言
II	一	般 論
III	各	論

A	強 制 対 流
B	自 然 対 流
	文 献

I 緒 言

電極反応が i) 注目イオンの溶液本体から電
極面への拡散, ii) 電極面での放電, iii) 反応
物質の結合, 再溶解或は電極内への拡散の3段
階で進む事は周知である。此の第1の過程—拡
散—が律速的である場合はかなり多く, 所謂限
界電流或は拡散電流の現象が見られる。此の様
な系では当然電極面での注目イオンの濃度は溶
液本体の其より小さく, 所謂濃度分極を生ず
る。

今電解液が無攪拌の時或は動いて居ても, ポ

ーログラフの滴下水銀電極の様に特殊な流動
をする場合, 濃度分布のある層—拡散層—は次
第に生長し, 相手極が充分遠ければ, 定常状態
は実際問題としては現出しない。

併し攪拌して居ると拡散層の生長は抑制さ
れ, 定常的な物質移動が生ずる。此の種の Con-
vective Mass transfer の機構に就ては Nern-
st¹⁾ の理論があり, 電極面に接した層の中で電
解液は静止し, その中で分子拡散が行われると
仮想したが, 実際には極近傍では濃度分布と共
に流体の粘性に基因する速度分布が存在する。

従つて粘性流体に就ての流体力学的知見が,
問題解決の前提となる。流体力学は既に絢爛た
る体系的発展を遂げて居る。流れの場での伝熱
が物理学者によつて討究されるにつれて, 化学
工学者による物質移動の研究がその後を追うて

* Mass Transfer by Convection in Electro-
chemistry (Part I).

** Shiro Yoshizawa and Kameo Asada, 京都大
学工学部工業化学教室