- 24) 和田他：41回日本内科学会（昭30）。
- 25) “：日本癌学会（昭30）。
- 26) “：日本血液学会（昭30）。
- 27) Gottschalk, A.: Nature, **167**, 845 (1951).
- 28) Tamm, I. et al.: J. exp. Med. **95**, 41 (1952).
- 29) Kabat, E.A.: J. Immunol., **47**, 513 (1943).
- 30) Rimington, C.: Bioch. J., **34**, 931, 941 (1940).
- 31) Martin, L.: J. Biol. Chem., **102**, 113, 131 (1933).
- 32) Glass, G.B.J. & Boyd, L.J.: Gastroenterol., **19**, 821, 835, 849 (1944).
- 33) Glass, G.B.J. & Boyd, L.J.: Ibid., **15**, 438 (1950).
- 34) Glass, G. B. J. & Boyd, L.J.: Ibid., **16**, 697 (1950).
- 35) Glass, G. B. J., et al.: Science, **115**, 101 (1952).
- 36) Glass, G. B. J., et al.: Gastroenterol., **23**, 219 (1953).
- 37) 大井：日本臨床, **13**, 359 (昭30).
- 38) 益川：癌, **43**, 81 (1952).

ポーラログラフイーの諸現象に對する 界面活性物質の影響について

玉 虫 伶 太

界面活性物質とは、2つの相の間の界面の界面張力を低下させる物質の総称であり、一般に問題の界面に吸着する性質を以ている。ポーラログラフ法で最も重要な水銀と電解質溶液との界面に対しては、ある種の無機塩類を始めとしピリジン、メチルレッドのような低分子有機物からゼラチンのような高分子化合物に至る多数の物質が大なり小なり界面活性の性質をもっている。これらの物質の中で特に界面活性の度の著しいものに detergent とよばれる一連の有機化合物がある。最近の合成や精製技術の発展によつて合成 detergent の純粹な物質がえられるようになると共に、その特異な物理化学的性質が明らかになつてきた。ここでは合成 detergent の代表的なものとして特に sodium dodecyl sulfate (SDS) dodecyl pyridinium bromide (DPB), 及び polyoxyethylene lauryl ether (LEO) の3種類に注目することにするが、この中で始めの2つは水溶液中でイオン化

して有機電解質の性質を示すイオン性 detergent であるのに対し、最後の1つは非イオン性

第 1 表

detergent	分子式	分子量	電氣的性質
SDS	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	288.4	陰イオン性
DPB	$C_5H_5NBrC_{12}H_{25}$	328.3	陽イオン性
LEO	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{15}OH$	862	非イオン性

の物質である。イオン性 detergent の物理化学的性質の中で特に興味のあるのは、これら物質の示す滲透圧、電気伝導度、粘度、密度、界面張力等の値が detergent のある濃度を境として急激な変化を示すことである(第1図)。この現象は非イオン性detergent の場合には餘りはつきりしないようであるが、従来からある種のイオン性色素に対して認められてをり、単分子分散の溶液状態から、多数の粒子が集合してより大きな運動学的単位、いわゆるミセルが形成される状態へ移行することによるものとして説明されている。

ここでポーラログラフ法における電流電圧曲線 (C-V 曲線) に眼を転じてみよう。この C-V 曲線は滴水水銀電極 (DME) における各種の電極過程が総合された結果描かれるもので

* A Review on the Effect of Surface Active Substances on the Polarographic Phenomena

** Reitta Tamamushi, お茶の水女子大理学部化学教室

第 1 図 SDS の物理化学的諸性質¹⁾

ある。電極過程はその様式上 1 種の不均一系反応と做され、少くとも電極と電解質溶液との 2 相の性質によって左右されると共に、それらの界面の性質の影響を著しくうけるであろう。前記のような界面活性物質の存在は必然的に DME 界面の諸性質を変化させるから、その影響が電極過程の 1 部、特に電極と復極剤との間の電子のやりとりに現れ、ひいては C-V 曲線に変化を及ぼすにちがいない。特にイオン性 detergent の場合などにおいては、そのミセル形成にともなつてポーラグラフ的諸現象にも著しい変化がみられることが期待される。このような観点から界面活性物質のポーラグラフ的諸現象に対する影響を解析することによつて、一方ではポーラグラフ電極過程の機構に対する考察を行うと共に、他方では detergent 溶液の性質などに関する新な知見がえられるのではないだろうか。次にこの方面に関して従来行われた代表的研究の結果と、最近われわれが行つた研究²⁾の実験結果とを総括してご紹介することにしよう。

界面活性物質の電極面への吸着——電気毛管

曲線

C-V 曲線の諸問題にとりかかる前に、界面活性物質による DME- 電解質溶液界面の界面張力低下の現象に注目してみよう。電極界面の界面張力は、電極と溶液との間の電位差の函数であるから、電極の電位と界面張力との関係を示す電気毛管曲線 (E-C 曲線) を描いてみるのが望ましい。今 DME から 1 滴の水銀が落下するに要する滴下時間が近似的に界面張力に比例するものと³⁾ 仮定すると、各電位における滴下時間を測定することによつて簡単に E-C 曲線をうることができる。この仮定の妥当性については多くの議論もあるが、界面張力の変化を相対的に論ずる限りに於ては十分成立しうるものと考えてよいであろう。第 2 図はこのような方法で測定された数種の界面活性物質の E-C 曲線を示すものである。

第 2 図

0.1N KCl 溶液中における界面活性物質の E-C 曲線²⁾

* DME と対極との間に加えられる全電位差で、直接ポテンシオメーターで測定されるものを E とし、電極と溶液との間の電位差と区別する。

さて界面張力 σ と加電圧 E^* との関係を表わす E-C 曲線の式は(1)式によつて与えられる:⁴⁾

$$-d\sigma = qdE + (\Delta\phi) + \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (1)$$

ここで q は金属相における界面電荷密度, $\Delta\phi$ は溶液相と対極との間の電位差, Γ は系の中に含まれている物質 (イオン, 中性分子などを含む) の表面過剰量, μ は各物質の化学ポテンシャルを意味する。温度 T , 圧力 p , 及び系の組成を一定に保つて(1)式を加電圧 E について偏微分すると

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{T, p, \mu_i} = -q \quad (2)$$

となり, これは E-C 曲線の傾斜がその電位における電極の界面電荷密度に等しいことを意味し, Lippmann の式とよばれるものである。(2)式を更に E について微分すると次式

$$-\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E^2} = \frac{\partial q}{\partial E} = C \quad (3)$$

で示されるように, 電極界面を 1 つの電気的コンデンサーとみなした時の微分容量がえられるわけであるが, この様な方法で求められた C の値は決して精度のよいものとは云えない。今, (2)式から E-C 曲線の極大値に対する条件を求めると, そこでは界面電荷密度が零となることがわかる。このような点は電気毛管極大 (E-C 極大) とよばれ, 電気化学的に特殊な意味をもっている。

(1)式を μ について微分すると, 系の中に含まれる物質の組成をかえた時の E-C 曲線の変化についての知見がえられる。即ち,

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_{T, p, E, \mu \neq \mu_i} = q \frac{\partial (\Delta\phi)}{\partial \mu_i} + \Gamma_i \quad (4)$$

特に E-C 極大においては $q=0$ であるから

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_{T, p, \mu \neq \mu_i, q=0} = \Gamma_i^{\text{ECM}} \quad (5)$$

今, 与えられた系において, ある物質 i の活動度 a_i が近似的にその物質の濃度 c_i に等しいものと仮定すると, その物質の化学ポテンシャル μ_i は次のようにあらわされる:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i \quad (6)$$

但し, μ_i° は物質 i の標準状態における化学ポテンシャルである。(6)の関係を用いると(5)式

は次のように書きかえられる。即ち,

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_i} \right)_{q=0} \propto \Gamma_i^{\text{ECM}} \quad (7)$$

この式は, 問題の物質 i の濃度のみを次第に変化させて, 夫々に対応する E-C 曲線を測定すると, その E-C 極大における界面張力と $\ln c_i$ との関係を示す曲線の傾斜が, E-C 極大の電位におけるその物質の表面過剰量に比例することを示している。

E-C 極大以外の電位においては $q \neq 0$ の条件が成立しないから, 一般には(4)式右辺の第 1 項を無視するわけにはゆかない。しかし, これからわれわれが問題にするような系, 即ち界面活性物質の量に比較して極めて多量の無関係塩の存在する様な系において界面活性物質の濃度を変化させてゆく場合には, それに伴う $\partial(\Delta\phi)/\partial \mu$ は極めて小さいと考えられるから, 近似的に次式が成立するとして差支えないであろう:

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_i} \right)_E \propto \Gamma_i^E \quad (8)$$

ここで今までのべてきたような E-C 曲線に関する理論的解析の結果を背景として, 再び第 2 図を眺めてみることにしよう。ここにあげた界面活性物質は, 何れもその存在によつて界面張力を低下させ, また E-C 曲線の形状を変化させるが, その様相は物質によつてまちまちであり, 決して一様とはいえない。即ち SDS の存在は E-C 極大をより負の電位に移動させるが, DPB の場合には E-C 極大はより正の電位になる。この事実は, 各電位における電極界面の電気量と, これら detergent イオンの電気的性質との相互関係を考慮することによつて説明される。これに対し非イオン性物質は一般にこのような性質を顕著には示さず, 各電位の全般にわたつて比較的均等に界面張力を低下させる。

第 3 図 a 及び b は, 夫々 LEO 及び SDS の濃度の対数とその溶液の界面張力の値との関係を E-C 極大の電位で測定した結果を示すものであり, その曲線の傾斜は(5)式の結論より各物質の E-C 極大電位における表面過剰量に比例するものである。この図から一般に次のよう

第3図 E-C 極大における界面張力と界面活性物質の濃度の対数との関係: a, LEO; b, SDS²⁾

なことが指摘される。即ち detergent の濃度が極めて低い範囲では界面への吸着もわずかなのであるが、その濃度がますますにやがて相当の表面過剰量を示す領域が現れ、更に濃度を増加させると見掛け上再び吸着が減少するような傾向を示している。この傾向は、普通の方法で測定されたこれら detergent の表面張力対 $\log c$ の関係と定性的に非常に類似性をもっている(第4図)。detergent の濃度の増加に伴って吸着が見掛け上減少するようにみえる事実は、detergent イオンの吸着が実際に減少していることによるのではなく、むしろこの濃度範囲に

第4図 pH=6.5, Na^+ イオン濃度 0.1 mole/l の溶液中における SDS の表面張力³⁾

においては、detergent 分子の溶液内における状態変化がおこり、吸着性の少ない粒子が生成することによるものと考えられる。E-C 曲線の実験的結果から期待される detergent 分子の溶液

状態の変化が、いわゆるミセル形成の現象に対応するかどうかは疑問であり、この点を明らかにするためには更に系統的な研究が必要であらう。

この章においては、DME を用いて測定される E-C 曲線の解析から、界面吸着現象に関してどの程度の知見がえられるかについて説明した。これと同様の知見は DME 界面の電気容量を直接測定することによってもえられ、その方面の研究に対しては D. C. Grahame の貢献をのみがすることはできない⁴⁾。この

方法はその精度において E-C 曲線の測定に勝っている上に、電極機構の研究には極めて重要な基礎的技術であるが、その詳細は他にゆずることにする。

極大現象に対する界面活性物質の影響

さて、われわれの本来の目的は、前章でのべたような DME 界面の吸着現象が、ポーラログラフ法における C-V 曲線にどんな影響を及ぼすかをしらべることであった。この目的のためには DME の滴下時間の測定でえられる E-C 曲線の解析を通じて吸着現象をしらべた事は 1 つの利点であつたということができよう。というのは E-C 曲線の測定の際と殆んど同じ装置及び条件の下で種々の復極剤の C-V 曲線を描くことができるからである。

ところで C-V 曲線上に観測される種々の事実の中で、界面吸着現象の影響を最も顕著にうけるのは極大波であらう。この極大の現象はポーラログラフ法における最も厄介な問題の 1 つとして今日まで数多くの研究の対象となつてきたが、まだ統一的な理論は確立されていないようである。従来の理論は主として Heyrovsky-Ilkovic の吸着説と Antweiler-von Stackelberg の渦流説とに大別されるが何れの立場からも界面活性物質の存在が極大の抑制に役立つ

ことが期待される。

極大の存在はしばしば限界電流の測定を困難にし、又その再現性を低下させるので、定量分析を行う際には極大を取除くことが第一の条件となってくる。各種の色素系物質をはじめとし様々の物質が極大抑制剤として研究されてきたが、その中でもゼラチンが従来から最も広く用いられてきた。ところで、前章で明らかにされたように DME 界面に対して高度の界面活性度を示す detergent 類の極大抑制能は果してどのようなものであろうか。極大抑制能を定量的に比較するために、極大電流 i_m と限界電流 i_l との比 i_m/i_l を 1 に等しくするに要する界面活性物質の最小濃度を極大抑制点 (MSP) と定義することにする。0.1NKCl 溶液中の Pb^{2+} 及び Ni^{2+} イオンの極大に対するこれら detergent の抑制能は第 2 表に示す通りであり、一般に極めて優秀な抑制能をもっていることがわかる。

今、ここにえられた極大抑制能に関する結果と、前章の第 3 図の結果とを比較検討してみよう。これら detergent の MSP は大体 10^{-6} mole/l の濃度であるが、このような非常にうすい濃度の領域においては detergent による界面張力の低下は殆んどなく、従つて又その物質の界面への吸着も無視しうる程度のものでしかないことが判明する。この事実、極大の現象が、電極界面の二重層の極めて微細な構造と関連をもつことを暗示しており、従来の極大理論、特に Heyrovsky-Ilkovic の吸着説に対して 1 つの疑問を提出するものであろう。

第 2 表 detergent 類の極大抑制能

detergent	M S P	
	Pb^{2+} — 極大	Ni^{2+} — 極大
SDS	2.3×10^{-6} mole/l	1.1×10^{-3} mole/l
DPB	2.3×10^{-6} "	1.9×10^{-6} "
LEO	1.3×10^{-6} "	1.0×10^{-6} "
(ゼラチン)	1.1×10^{-3} %	1.2×10^{-3} %)

しかし、何はともあれ、detergent 類、特に LEO のような非イオン性物質が極めて優秀な極大抑制能をもつことは、これらの物質が極大

抑制剤としてゼラチンにとつて代りうる点において実用上重要な意味をもっている。LEO とゼラチンとについて、極大抑制剤に要求される主要な性質を比較してみると第 3 表のようになる。この結果から、LEO のような物質は極大抑制剤として一般にゼラチンよりもすぐれているということができ、今後の実際面における活用を期待してよいであろう。

電極反応に対する界面活性物質の影響

DME における電極過程の最も単純なものは電極と復極剤の間の電子のやりとり反応と酸化体及び還元体の拡散過程とから成立っているものと考えられる。これらの最小 3 つの過程の総合的結果が 1 つの C-V 曲線となつて現れるのであるが、その形状はこれらの中でどの過程

第 3 表

極大抑制剤	LEO	ゼラチン
主要な性質		
試料の均一性	大	小
溶液の腐敗性	無	有
有機溶媒に対する溶解性	大	小
溶液の粘度に対する影響 (MSP の濃度において)	殆んど無	殆んど無
他物質との相互作用	一般に小	ある濃度以上では金属イオンとある種の錯化合物形成の可能性が大きい

が律速段階になるかによつて変化する。電子のやりとり反応が非常に速くて拡散過程が律速段階となる場合を拡散律速、反対に電子のやりとり反応の速度がおそくその過程が律速段階となる場合を賦活律速とよぶことにする*。今 n 価の金属イオン M^{n+} が DME 界面で還元されてアマルガム $M(Hg)$ となる過程：

を考えてみよう。この過程に対応して現れる C-V 曲線の式はもし全過程が拡散律速である

* 本稿では C-V 曲線の形状を分類するのに従来の可逆、不可逆という立場の代りに、これらに対応するものとして夫々拡散律速及び賦活律速という語を用いた。

場合には

$$\pi = \text{const.} - \frac{0.059}{n} \log \frac{i}{i_i - i} \text{ (volt)} \quad (9)$$

で表わされ、もし全過程が賦活律速である場合には

$$\pi = \text{const.} - \frac{0.059}{n\alpha} \log \frac{i}{i_i - i} \text{ (volt)} \quad (10)$$

で表わされる。ここで π は DME の電極電位、 i は流れる電流、 i_i は限界電流を意味する。 α は 0 と 1 との間の分数であり、従つて π と $\log i/i_i - i$ の関係を示す直線 (log-plot) の傾斜は賦活律速の場合の方がゆるやかになる⁹⁾。

ところで電子のやりとり反応は電極界面の電気二重層を通じて行われるから、その構造に変化を与える界面活性物質の存在の影響を多分にうけるであろう。もし界面活性物質の存在によつて電子のやりとり反応が阻害されるならば、それに対応して元来は拡散律速型の G-V 曲線が賦活律速型の特性をおびてくる可能性がある。又このような阻害がおこればそれに応じて還元波の半波電位、 $\pi_{1/2}$ はより負の側へ移行することが予期される。さらに、界面活性物質の存在によつて、問題の復極剤の電極界面における吸着その他の複雑な界面過程がひきおこされるような場合には、その G-V 曲線に対する log-plot はもはや単純な直線関係を示さなくなるであろう。

事実このような傾向は数種類の系について実験的に観察されている。従来より拡散律速の度合の高いものの例として知られている Pb^{2+} イオン (0.1N KCl 溶液中における) の還元波は SDS や LEO がある程度以上存在すると賦活律速の様相をおびてくると共に、その log-plot は直線関係からのずれを示すようになる。この現象は、完全な拡散律速型といわれる Ti^{+} イオン還元波の場合にも僅か乍ら観測され、元来高度の賦活律速の性質を示す Ni^{2+} イオン還元波の場合には特に著しい²⁾。

先に Heyrovsky は主としてオシログラフによる電位-時間曲線を用いて金属イオン還元過程に対するピリジン等の影響を研究し、電子 1 ケによつて還元されるような Ti^{+} , K^{+} , Cu^{+} 等は少量の界面活性物質の存在の影響をうけず常

に拡散律速であるのに対し Pb^{2+} や Cd^{2+} 等は界面活性物質の存在によつて拡散律速の度合が減少し Ni^{2+} , Zn^{2+} 等は常に賦活律速の性質しか示さぬことを見出した。その結果、電極と復極剤との間の電子 1 ケのやりとりは極めて迅速に行われ、且界面活性物質の吸着によつて妨害されないが、2 ケ以上の電子が同時にやりとりされることは極めて困難であり、従つて Zn^{2+} のように還元で 2 電子を要する過程は次のように行われるものと仮定した:

電極機構に対するこのような仮定を Heyrovsky の不均等化反応 (disproportionation reaction) の理論とよぶことにする。この理論において、界面活性物質の存在は不均等化反応 (ii) を阻害するように働くものと考えられる⁹⁾。 Ti^{+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} 各イオンの還元波に対する SDS, DPB, LEO の影響に関する実験結果はこの Heyrovsky の理論を肯定するもののようと思われるが、彼によつて常に完全な拡散律速であるとされている Ti^{+} イオンの還元に対しても明らかに多少の影響がみられることは注目すべきことである²⁾。

次に界面活性物質の電気的性質の差異がどのように現われてくるかに注目してみよう。一般に、陰イオン性の SDS は E-C 極大のやや正の方に半波電位をもつ Ti^{+} や Pb^{2+} イオンの還元に対しては陽イオン性の DPB に比べて影響が大きいのにに対し、陽イオン性の DPB は E-C 極大より負の半波電位をもつ Ni^{2+} イオンの還元に対して著しい影響を与える。非イオン性の LEO は全ての場合に相当の影響を及ぼすが、こういった傾向は、これら界面活性物質の E-C 曲線の示す傾向 (第 2 図) から或程度予期されることである。

ところで、 Pb^{2+} イオン還元波の半波電位は、溶液中に LEO が存在するとその濃度増加とともに次第に負に移行するが、その関係を図示すると第 5 図のような大変特色のある曲線がえられる。この曲線を、前にえられた "界面張力対 LEO の濃度の対数" の関係を示す曲線

第5図 Pb²⁺-LEO-0.1KCl 系における Pb²⁺イオンの半波電位とLEOの濃度との関係²⁾

(第3図)と比較すると両者の間に顕著な対応性のあることがわかる。即ち、これらの両曲線上における急激な階段的变化に対応する LEO の濃度範囲が殆んど一致しているのである²⁾。これと同様の傾向は Ni²⁺ イオン-LEO の系についても観測され、又 Bonting と Aussen¹⁰⁾ によつて Zn²⁺ イオンと Tween-80*又は Teepol**の系についても報告されている。この事実は明らかに界面活性物質の電極界面への吸着によつて、電極面における電子のやりとりの過程が阻害されることを示すものである。

これまでは主として数種の detergent と金属イオンとの系についての実験的事実をのべてきたのであるが、同様の研究は他の種々の系についても行われてきている。Colichman はゼラチン, Triton X-100***, Lauryl- 及び acetyl trimethyl ammonium bromide が, Cd²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ 等の還元波の限界電流や半波電位に及ぼす影響を研究し、それをこれら界面活性

物質のミセル形成の現象と結びつけて考察した。特に彼はこれら界面活性物質が極大を抑制するに必要な濃度(MSP)が、それらの物質のミセル形成臨界濃度(CMC)と等しいことを報告し、このような方法で、CMC を決定しうることを指摘している⁷⁾。しかし前章でのべたように、SDS, DPB, LEO の Pb²⁺ や Ni²⁺ 等の極大に対する MSP は 10⁻⁶ mole/l. の濃度であること及びこれら

の物質の E-C 曲線からの結論を考え合せると Colichman の推論は必ずしも一般的でないといえる。又 Dratovsky と Ebert はゼラチンとチモールの Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Bi³⁺ の還元波に対する影響を研究した結果、E-C 極大近傍における拡散電流の変化、拡散電流の低下、E-C 曲線の分裂、log-plot の傾斜の変化、半波電位の負側への移行等の現象を観察した。例えば、酸性溶液中における Cd²⁺ イオン還元波の半波電位はチモールの存在によつて顕著に負の方へ移動し、半波電位とチモールの濃度との関係は吸着等温式における吸着量と濃度との関係に似ていることを見出した。更に彼等は、半波電位に対するゼラチンの影響はこれらの金属イオンの還元に対してはみられないこと、及び Tl⁺, Hg⁺に対するゼラチン及びチモールの影響がないことを指摘している。彼等によつてゼラチンと金属イオンの系について観察された C-V 曲線の分裂は、田中と小林によつてゼラチン-ニトロアニリンの系においても報告されている¹²⁾。このような C-V 曲線上に現われる変化が果して如何なる機構によるものかは未だはつきりしていないようであり、今後に残された1つの問題であろう。

今まで界面活性物質の存在によつてひきおこされる C-V 曲線上のさまざまな現象について

* Tween-80: polyoxyethylene sorbitan mono-oleate

** Teepol: sodium n-alkyl sulfate

*** Triton X-100: $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-\text{OH}$ (平均分子量約600)

程度の濃度の界面活性物質の存在は DME 界面における過程特に電極界面における電子のやりとりを阻害する傾向をもつということができよう。ところで最近における電気化学的測定方法の進歩に伴つて、ある種の非常に速い電極過程の速度定数を推定することが可能になつてきた。その結果、以上にのべてきたような電子のやりとり反応に対する定性的推論の結果を裏書きするような 2, 3 の実験事実がえられている。即ち Randles は中性溶液中で Cd^{2+} イオンが還元される際に、少量のゼラチン又はメチルレッドのような物質の存在によつて、その拡散過程の速度は影響をうけないが、電極界面における過程が阻害され、その反応速度定数 k はゼラチンの濃度増大と共に第 6 図のように変化することを報告した¹³⁾。又 Gierst 及び Juliard は、定電流のもとにおける非定常電解の方法によつて、元来は高度の拡散律速性をもつ

第 6 図 5×10^{-4} mole/l Cd^{2+} -1N KNO_3 -ゼラチンの系における Cd^{2+} イオン還元速度の変化¹³⁾

Cd^{2+} イオンの還元過程が、微量のゼラチンの存在のもとではもはや拡散律速性を失つてくることを定量的に指摘している¹³⁾。電極過程の速度定数を推定しうるこのような研究方法は当面の問題にとつて極めて有力な手段であるが、現在までの成果はその数において決して十分とはいえず、将来の発展が期待されるものである。

結 論

ここに紹介したポーラログラフの諸現象に対する界面活性物質の影響に関する研究の意義

は、これを主に次の 2 つの面から眺めることができる。1 つにはこれらの諸現象を電極界面における界面活性物質の吸着状態と比較検討することによつて、電極過程の機構に対する実験的知見をうることであり、他の 1 つはこれらの諸現象を利用して界面活性物質の溶液内又は電極面における状態変化に関する知見をうることである。極大の理論や、Heyrovsky の電極過程に対する不均等化反応の理論を E-C 曲線の結果その他と関連づけて論じたのは前者の立場であり、ポーラログラフ法による界面活性物質の CMC 決定の可能性に関する議論は後者に属するものである。何れにせよ、この方面の事柄には、現象としてのみ知られておりそれが如何なる機構に対応するかが不明の問題が多いように思われ、新たな研究方法とより系統的な実験とによつて現象と機構との対応をつけてゆくことが今後の課題といえよう。最後に実用的な問題として、ある種の合成 detergent、特に LEO のような非イオン性 detergent の極大抑制剤としての優秀性を再び強調してこの稿をおえることにする。

文 献

- 1) J.L. Moilliet and B. Collie, "Surface Activity" p. 14, 1951, E. & F.N. Spon Ltd., London.
- 2) R. Tamamushi and T. Yamahaka, Bull. Chem. Soc. Japan (in press).
- 3) I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, "Polarography" Vol. I, p.84, 1952, Interscience Pub.
- 4) D. C. Grahame, Chem. Revs. 41, 441 (1947).
- 5) C. P. Roe and P. D. Brass, J. Am. Chem. Soc. 76, 4703 (1954).
- 6) Ref. (3), Vol. I, p.168.
- 7) E. L. Colichman, J. Am. Chem. Soc. 72, 4036 (1950).
- 8) R. Tamamushi and N. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 22, 227 (1949).
- 9) J. Heyrovsky, Discussions Faraday Soc. 1947, 212.
- 10) S.J. Bonting and B. S. Aussen, Rec. trav. chim. pay-bas, 73, 455 (1954).
- 11) M. Dratovsky and M. Ebert, Chem. Listy, 45, 88 (1951).

- 12) N. Tanaka and M. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, **24**, 132 (1951).
13) J. E. B. Randles, Discussions Faraday Soc.

- 1947, 11.
14) L. Gierst and Andre L. Juliard, J. Phys. Chem. **57**, 701 (1953).

寄 書

定電位電解法によるビスマスおよび カドミウム地金の分析方法*

森本良雄・齊加實彦・長尾三省・鈴木福之輔**

最近定電位電解法の研究が種々紹介され、また各種の自動定電位電解装置が市販されている。筆者等はビスマス地金およびカドミウム地金中の不純分の定量に定電位電解法を応用し、主成分を除去したる残存電解液について、微量成分をポーログラフ法によつて定量を行い良好な結果を得のでここに報告する。

1. ビスマス地金中の鉛、砒素、アンチモンおよび鉄の定量法

ビスマス地金中の不純分としては鉛、銅、砒素、アンチモン、鉄などであるが、従来の分析法はビスマスを加水分解させて鉛、銅、鉄と分離し、また硫化水素により硫化物として沈澱させ、硫化カリにより砒素アンチモンを分離する様な甚だ面倒な操作法である。

定電位電解法による鉛、銅、ビスマスの定量には酒石酸ソーダ溶液を支持電解質とした分析法が報告^{1) 2)}されているが、ビスマス地金の不純分の定量に應用するには種々障害があるので、硝酸溶液中で白金陰極法によりビスマスを除去し、残存電解液についてポーログラフ分

析を行い鉛、砒素、アンチモンおよび鉄を定量した。

実験法

〔装置〕電解槽並びに電解用両極としては JIS 規格のものを図に示すように約 250 cc のビーカーに直径約 40mm の円筒状白金陰極と直径約 10mm のラセン状白金陽極を挿入し、陰極電位測定用の対極には飽和甘汞電極を用い、電

定電位電解槽

解液の攪拌にはマグネティックスターラーを用いた。

〔操作〕用いた試料はメルク製金属ビスマス 10g を硝酸 (1:1) に溶解し加熱して亜硝酸ガスを追出し第 1 表に示す様に鉛、銅、砒素、アンチモンおよび鉄を添加した。

* Analysis of Bismuth and Cadmium Metals on the Application of Controlled Potential Electrolysis

** Yoshis, Morimoto, Kamihiko Itsuki, Mitsuyoshi Nagao and Fukunosuke Suzuki. 三菱金属鉱業株式会社