Polarographic Researches in
Chemical Kinetics

By Y. Nagata

Department of Agricultural Chemistry, Faculty
of Agriculture, Kyoto University

化学反応のポーラログラフ的研究

永 田 美 之 助

(京都大学農学部農芸化学教室)

(Received on Oct. 15, 1956)

化学反応の過程に対して初めて定量的に数学的表現がなされて¹⁾から既に百年が過ぎ去った。化学反応論、すなわち、反応速度を測定し、それを左右するすべての因子を考察する科学の発達歴史の中で、蔗糖の転化反応は時間的に追跡された初めての反応として丈ではなく、温度の重要性²⁾の初めて認められた反応の一つとしても重要な位置を占めている。

反応に関与する物質の濃度を追跡するのに従来用いられて来た実験法は非常に数多くあり、その特性を枚挙するいとまわれないが、分析される物質の性質、物理的状态、反応速度、温度等の如何によつて各の場合に適當した方法が選ばれて来た。併し、これらの適當な方法の外に、種々の見地から分析に電気化学的な方法の好ましいことがしばしばあることを強調しなくてはならない。というのは次のような必要性を比較的容易に満足して呉れるからである。すなわち、感度、精度、迅速性がよい上に、その系の構成を殆んど修正する必要がなく、多くの成分へ広く応用出来る等の諸利点を有つているからである。

電気化学的な分析法は溶液中での化学種の電場中での易動度と電気的親和力に基いて行われる。従つて化学変化はその過程中的のその特性の値の変化によつて研究される。

たとえば、J. Walker³⁾は電気伝導度測定によつてエステルアルカリによる加水分解を追跡した。この時、非常に可動的なOH⁻イオンが酢酸イオンで置換されるから伝導度は減少する。

他方、酸性溶液中でのHydroquinoneの自働酸化の電位差滴定的研究はV. K. La Mer, J. W. Temple⁴⁾によつて初めて行われ、この反応速度は系の自由エネルギーに比例している。

ポーラログラフ法も理想的な電気的方法の一つと考えられ、それ自体特殊性を有しているから化学反応の研究に応用され、幾多の速度恒数が測定されて来た。ポーラログラフ法はその創始者 Heyrovsky 教授により蔗糖の転化反応の研究に初めて利用された⁵⁾。

化学反応の分野にポーラログラフ法を利用するには、反応に関与する物質の内一つ以上がポーラロ的に活性であることが必要である。例えば、波高の測定からその物質の濃度を求める訳であるが、これは単に Ilkovic 式を用いるか或いは予め求められた標準曲線を用いて行われる。反応速度恒数及び平衡恒数は適當な時間間隔で反応種の拡散電流を測定することによつて追跡される。これは溶液中でのその物質の濃度と波高の間に直線関係が存在する時に可能である。

ポーラログラフ法の精度は反応速度研究に必ずしも十分であると云えないが、基本的には次の様な利点を有している。反応槽中で反応種が定量出来、精度を落すことなく稀薄な溶液の少量で取扱われ、反応物質の全部或いはその内の幾つかを同時に定量出来る⁶⁾。併し反面これらの特徴は他の方法では見られないところであるから充分考慮が払われるべきである。

反応速度をポーラロ的に追跡するための操作法は、特殊な反応の時は別として、一般的には次の様にして行われる^{107, 108, 15)}。

反応速度が十分遅い時には、或る時間間隔で反応溶液から試料を採取し一般的な前処理(溶媒、pH、温度等)の後分析される。

併し、同一反応容器中で反応を連続的に追跡出来るのが好ましい、というのは反応を乱すこ

となく少量で分析出来るからである。遅い反応の時には時々ポーラログラムをとり、之に反して速い反応では(半減期数分)短時間に試料を採取して反応を止めポーラログラムをとることが出来ないから上の連続法が利用される。

この様な場合の電流滴定方式は反応物質の一つが直接測定出来る様な波を示す時に可能であつて、電流値は限界電流に達している或る一定電位で測定される。

得られた曲線図の軸の一つは時間軸になる。限界電流は復極剤の濃度に比例する時はその曲線は時間の函数として反応物質の濃度を表わしている。

この方法は特に自働酸化反応の研究にとつて非常に有効であつて、酵母による溶存酸素の消費率の研究に J. P. Baumberger⁷⁾ によつて初めて利用された。

〔I〕 互変異性反応

同一物質の互変型はしばしば異つたポーラログラムを示すことがある。たとえば, Keto-enol 平衡がそれであつて 2 ケの原子団が関係している。

この時若し特別な条件があれば、一つの型から他の型への転移速度及び平衡濃度が容易に測定出来る。

光学的不旋向化及び共鳴の現象は電極表面でのその構造変化速度を測定出来るから、時によつては正確に分析されている。

これらの研究例として Benzoin と Desoxybenzoin に対して行つた G. Semerano⁸⁾ の研究が思い出される。溶液の pH の如何に拘わらずその分極曲線から、これらの物質は溶液中では主として Keto 型として存在すると結論されている。

之に反して, Acetoacetic ester と Acetylacetone は 2 つの型として平衡しており、得られた曲線から平衡率を計算することが出来た⁹⁾。その結果は他の多くの化学的方法や物理化学的方法による値とよく一致している。

G. T. Borchardt, H. Adkins¹⁰⁾ により *l-p*-

Chlorobenzhydrylidene- α -phenylethylamine から α -Phenylethylidene-*p*-Chlorobenzhydrylamine への可逆互変異性反応の速度を旋光計及びポーラロ法で求め、反応混合液の旋光度の減少及び加水分解による *p*-Chlorobenzophenone の Acetophenone に対する比を測定した。之により 2 ケの Azomethine の間の平衡の動的な性質が明らかになつた。

Dibenzoylmethane の α -Oxybenzalacetophenone への転移は R. Pasternak, H. v. Halban¹¹⁾ によつて研究された。両化合物はアルカリ溶液中で全然異つた挙動を示す。即ち, Keto 型は 2 ケの波を生じ, Enol 型の波は一つ丈である。転移速度は酸性溶液中で測定され、その反応は一次である。

Nitroparaffin では波高と濃度の関係は直線からはづれ、アルカリ性溶液中では波が全くなくなるのはニトロ化合物の Aci 型への転移によるものであると Th. De Vries, R. W. Ivett¹²⁾ は考えた。4 ケの Nitroparaffin, Nitromethane, Nitroethane, 1- 及び 2-Nitropropane が緩衝溶液中で夫々の Aci 型に転移する速度が E. W. Miller 等¹³⁾ によつて求められた。之らの反応の速度恒数が測定され、反応は一次であり同時に逆反応を含んでいる。平衡の位置は 6~11 の pH 範囲で各化合物について求められ、適当な pH において時々 Nitroparaffin の波高を測定して極く好都合に互変異性反応速度が追跡された。Aci 型のイオン化されないものも又イオン化されたものも還元波を示さない。Nitroparaffin は平衡状態に達した時その波高は零にならずに或る小さい値で一定になる。このことは Acid-anion が分子と平衡している時に起り、若して

の状態で緩衝溶液の酸成分が加えられると、Nitroparaffin 波は再び増加して補正されたpHに相当する最終時高に達する¹⁴⁾。反応速度はNitromethane→Nitroethane→1-Nitropropane→2-Nitropropaneの順に減少する。

K. Schwabe, H. Berg¹⁵⁾は鉍酸中での Citral の *p*-Cymol えの反応を電流滴定式に追跡し、速度恒数の硫酸(又は過塩素酸)濃度, pH, 触媒としての有機酸の効果を検出し、溶媒(エタノール)の効果を調べた。

1-Oxycynamic acid は光により次式の如く、Cis 型より Trans 型に変化し、アルカリ性なる程その反応は促進される¹⁶⁾。

〔II〕 分 解 反 応

Maleic acid を熔融した時生ずる Fumaric acid の形成反応は均一分子反応で、37Kcal の活性化エネルギーを有し、頻度因子は多くの一分子反応に見られるものと同じ order にして温度に無関係である¹⁷⁾。

Tungstic heteropolyanion の由来の機構は形成反応速度から P. Souchay により明かにされた¹⁸⁾。

その外、Streptomycin のアルカリ溶液中での分解は、Bricker, Vail¹⁹⁾によつて追跡されている。

Diazo 化合物の光分解はオンシログラフを用いて F.C. Snowden²⁰⁾によりその極めて速い反応が研究され、朝日²¹⁾によつて Naphthoquinone の光分解速度が測定されている。

〔III〕 添 加 反 応

Glycine と Monojodoacetic acid の反応は R. Brdicka²²⁾によつて研究された。Monojodoacetic acid は well-defined な波を生じ、Acetic acid に還元される。異つたpH溶液中で連続的に波高を測定すれば反応は2段階に行われ、その時 Glycine anion のみが反応論的に活性であることが推論される。この反応に対しては Br-

önsted の中性塩効果がよく当てはまることも示された。

R. Pasternak²³⁾は硼酸のアルカリ性溶液中での Benzil 波の減少から、Benzil と硼酸からポーラログラフ的に不活性な錯塩の形成されることを見出し、錯形成反応の速度恒数及び平衡恒数を測定した。之には一定電位での Benzil 波高を測定する方式を採用した。この方法を用いれば半減期50秒の反応でさえ十分正確に追跡出来る。この反応は硼酸2分子と Benzil 1分子を含む錯形成であり、硼酸塩緩衝溶液を用いてのカルボニル化合物の研究にはかかる錯形成に注意すべきである。

飽和アルデヒド及びケトンの定量に対する Lupton-Lynch の方法²⁴⁾——Oxime 又は Hydrazone を形成させて後にのみポーラログラフ波を示す様な Aldehyde, Ketone に利用——を用いれば、Mesoxalic acid の Oxime 及び Hydrazone の形成反応が Sartori, Gaudiano²⁵⁾によつて研究された。一次反応であるが、過程は思われる様に簡単なものではない。何となれば、酸性溶液中で1時間以内に平衡に達しているが、この様な溶液中では Oxime 又は Hydrazone の形成は一般には容易に行われる筈がないからである。

Schrauftätter, Deutsch²⁶⁾は o-Oxyacetophenone と 5-Bromosalicylic aldehyde から 5-Bromo-2,2'-dioxychalcone の形成される反応を研究し、3物質は共に別個の波を示すから各反応種の濃度が測定された。尚、反応は二次である。

Monomethylolurea, Urea 及び Formaldehyde の間には一つの平衡があり、Formaldehyde の波高の測定から Crowe, Lynch²⁶⁾によれば、室温での稀塩基性溶液中では Monometh-

ylolurea の約90%が Urea 及び Formaldehyde に分解され、その反応は一次（逆反応は二次）である。両方向への反応速度及び平衡恒数, pH 及び温度の影響が研究された。反応方程式は pH 又は温度による Formaldehyde のポラログラフ波に対する Urea-Formaldehyde 反応の関係を表わしている。この反応速度は Formaldehyde の脱水反応速度及び Urea からの anion 形成速度に関係していると考えられる。

B. Vlcek²⁷⁾は Monoiodoacetic acid と脂肪酸の間の反応により生成する Iodide ion の波高の増大により追跡し、R. Custi 等²⁸⁾は Azine の Semiquinone の酸性溶液での重合反応を研究した。Ketosteroid と Amine の反応は M. Brezina 等²⁹⁾により、又 Amino acid と Carbon disulfide との結合速度は R. Zahradnik 等³⁰⁾により報告されている。

Citral と Acetone の縮合反応は K. Schwabe, H. Berg¹⁵⁾により生成物の Pseudoionone の波高測定から追跡され、反応は LiOH により接触され、pH の大なる程速度恒数は増大し、温度効果よりその活性化エネルギーは13Kcalである。

W. Dirscherl, H. Bergmeyer³¹⁾はアルカリ性溶液中での Acetaldehyde の Aldol-condensation を研究し、Formaldehyde と Protein の縮合に $2\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$ については、S. Fiala³²⁾により追跡されている。無水 Hydrazine 中での Acetophenone, Benzophenone の如きカルボニル化合物は Hydrazone を形成するが、C. Furlani³³⁾によれば反応は溶媒の組成によつて異なり、酸により接触され、その活性化エネルギーは18Kcalである。

〔IV〕 酸化還元反応

Benzil-Benzilic acid の転移反応は二次反応でアルコール溶液中の Benzil 波の低下により A. Winkel, G. Proske^{34, 35)}によつて研究された。

H. Adkins, F.W. Cox³⁶⁾は次の様な反応の速

度と平衡濃度を決定した。種々のアルコールの比還元力及び夫に相応する Ketone の酸化力は二三の場合この様にして求められた。

Tyrosine は酵素の作用によつて Red-quinone と Dihydroindol に酸化されポラログラフ法により追跡されている³⁷⁾。

Adrenochrome から Melanine が形成される第一段階は一次反応であつて、高 pH において迅速に進行する。その際 Adrenochrome 波は低くなり、それに伴つて酸化波が現われる。V. Zambott, V. Moret³⁸⁾によれば反応は次の様に進む。即ち、分子内酸化還元が行われて N-methyl-3-Keto-5,6-dioxindol (II) が形成され、次いで Enol 化により N-methyl-3,5,6-trioxindol (III) になる。

D.M.H. Kern, E.F. Orlemann³⁹⁾は30秒おきに +0.1 v. vs. S.C.E. の電位での U(V) の拡散電流を測定して異なつた濃度での U(V) の不均衡反応速度を求めた。この結果は同一の問題と取組んでいる多くの人々の研究に反応論的表現を与えた⁴⁰⁻⁴⁴⁾。拡散電流の逆数と時間の間の一次的關係は反応速度が U(V) の濃度の自乗に比例することを示している。

H⁺ ion の活量に対する 関係については密接な比例性が存在し、U(V) の不均衡反応の速度に対して次式があてはまる。

$$-d[\text{UO}_2^{+}]/dt = k_{\text{U}}[\text{UO}_2^{+}]^2$$

過塩素酸塩溶液中での最も可能な機構は

である。

R.H. Betts⁴⁵⁾は SO_2 の冷溶液中で Pu(IV) が 5 分以内で Pu(III) に還元されることを見出した。同様にして U(IV) が Pu(IV) を還元することを示した。勿論還元剤添加のために拡散電流に

妨害を与えないことを確かめるために適当なブランク・テストがなされなくてはならない。P. Souchay⁴⁶⁾ はポーラログラフ法が迅速なガス発生系において如何なる役割を果しうるかを示すために Hypiodite の分解の研究をした。

M.E. Hall⁴⁷⁾ はガソリン中の硫黄を定量するにあたり、Mercaptane が存在すれば S を消費して Disulfide を形成し妨害になる。従つてその速度が測定されている。

Iodosobenzene は不均衡反応により

の如く変化し、その速度が G. Sartori, C. Furiani⁴⁸⁾ により求められた。

〔V〕 加水分解反応

Ketose の波高はその濃度に比例するので、J. Heyrovsky, I. Smoler⁴⁹⁾ は酸性溶液中の蔗糖の転化速度を求めた。一定の間隔で酸性蔗糖溶液の一部を取出し、 LiOH で微アルカリ性にし稀釈してポーラログラフで観察した。この様に試験された第一の溶液は電流電圧曲線上に波を出さなかつた。3 時間後の第 2 の溶液は明らかな波を示し、時間が経つにつれて波は大きくなり遂には限界値に達する。酸の濃度の増大と共に転化速度も増加する。

拡散電流の限界値は蔗糖の完全分解を示している。従つてそれは蔗糖の元の量 a を表わしている。時間 t 後の波高 x は形成された Fructose 又は分解された蔗糖の量を表わしている。

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

なる式を用いれば転化速度恒数は実際一定になる。併し、水素イオン濃度に対する速度恒数の関係は転化反応の場合に知られている様に必ずしも直線関係ではない。速度恒数は酸度の増加から期待されるより余計に増加している。このことは Glucose の定量の現法が直接法である一方、3 物質——その内 2 つは pH により異なる変換光を行う——の偏光の効果の組合はせに基いて電流滴定が行われるから重要と考えられる。併し、Ketose のポーラログラフ的定量は溶液が新しくても又何日か経つたものでも波高が一定であるから、偏光には全然影響されない。従つて電極での反応に関する最近の研究に対して新しく而も更に広範囲な観察が必要であるという事実に注意すべきである。

Vinyl acetate の加水分解は O. Samuelson⁴⁹⁾ が研究した。

加水分解により生ずる Vinyl alcohol は直ちに Acetaldehyde に Isomer 化する。Acetaldehyde は混合液中で唯一のポーラログラフ的に活性な成分であり、その過程は pH と温度の函数として表わされ、速度恒数は温度に対して普通とは異つた関係にあることが認められた。

アルカリ性溶液で Glycolic acid と沃化水素酸中の Monoiodoacetic acid の転移反応は R. Brdicka⁵⁰⁾ により研究され、之は滴下水銀電極で炭素—ハロゲン結合の活量を示した最初のものである。

E. Saito^{51,52)} は α -及び β -Bromopropionic acid の加水分解を研究した。H. Matheson, H. S. Isabell, E.R. Smith⁵³⁾ は Polyhydroxymonocarboxylic acid の lactone, lactide 及び縮合成生物の加水分解反応を調べた。

アルカリ性溶液中の Benzyl-bromide の加水分解は R. Pasternak, H. v. Halban¹¹⁾ によつて追跡された。得られた波は未だ変化しない Bromide の濃度に比例し、反応は Benzyl-bromide について一次である。H. H. G. Jellinek, A. Gordon⁵⁴⁾ は塩酸溶液中で Nicotinamide の加水分解を研究した。反応は一定間隔で Amide

の濃度を定量してポーラログラフ的に追跡され、Amide に関して一次反応である。又活性化エネルギーが計算され、中性塩効果は正である。速度恒数の塩酸濃度に対する関係から Bivalent amide cation $H \cdot RCONH_3^+$ と H^+ ion の間の反応が律速段階であると仮定された。

その他、Coumarin^{55,56}, Cyclohexanone oxime⁵⁷, π -Oxocamphor-diacetate⁵⁸, 2-Methyl-1,4-naphthoquinone- $NaHSO_4$ ⁵⁹, *p*-Nitraniline の Acyl 化合物^{60,61}, Isonicotinic-methylester⁶², Isatin⁶³, α -Br-aldehyde⁶⁴, 2-Methyl-naphthoquinimine⁶⁵等の加水分解、又 Acetylene の触媒存在下における分解⁶⁶等数多くの反応例が見られる。

〔VI〕 脱塩酸反応

有機ハロゲン誘導体から $C=C$ 結合を持った物質の形成される反応は H. Keller, M. Hochweber, H. v. Halban⁶⁷ によつて初めて定量的に研究された。DDT から HCl が除去される反応をポーラロ的に追跡する暗示は非常に興味がある。多ハロゲン化合物に対して見出された広い応用範囲と殺菌作用の機構についての研究のためにも興味が多い。

この見地から興味深い化合物である BHC の異性体 (α , β , γ , δ , ϵ) について L. Jannelli, E. Gagliardo⁶⁸によれば、次の3つの連続した反応に従つて脱塩酸が行われ、Trichlorobenzene の混合物になる。

この系は共通成分 (OH^-) を持った連続2分子反応を3つ含んでいて興味深い。ハロゲン化合物のポーラログラフ的挙動の研究の後、上の系は普通の化学法——生じた Cl^- ion の全量を滴定する——に比して相当の利点をもつたポーラログラフ法により研究された。

3つの反応の内一つ丈が遅いが、3つの速度恒数の間の差違は中間生成物の或る量が反応系に蓄積せしめうる程度である。従つて、全過程の連続分析及び同時分析を効果的にすることが

出来る。

このことは上の反応においてアルカリの濃度を変化してなされた。 γ 異性体の場合には第1段が最も遅く、ポーラログラムには1個の波が現われ時間と共に規則的に減少する。反応は次式に従っている。

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{b-3a} \ln \frac{1-3\frac{a}{b}\varphi}{1-\varphi}$$

a , b は夫々 γ -BHC 及び NaOH の初濃度、 φ は x/a を表わし、 x は時間 t 後変化した物質の濃度を意味している。

δ -BHC の場合は第2段が最も遅く、アルカリの濃度を適当に変えと、第1段が迅速に終結して第2段が容易に追跡出来るか、或いは Pentachloro 誘導体の波の増加が観察出来る。この誘導体は今の条件では還元性でない Hexachlor-誘導体から出発している。中間のアルカリ濃度では、時間の函数として Pentachlor 誘導体の波高の表わす曲線は一つの極大を生ずる。この場合、完全な数学的解析は一連の二次反応が含まれて特に複雑であつて近似的にしか解けない。

F. Lucena, E. Gagliardo⁶⁹は5個の異性体の界面活性を測定して反応研究に關聯させた。それによれば、殺虫力の最も強い γ -BHC はポーラログラフ的にも最も易還元性である。

〔VII〕 自働酸化反応

酸素を始め、自働酸化反応の中間生成物或いは最終生産物として形成される Peroxide やその他多くの物質はポーラログラフ法により容易に定量されるから、種々の自働酸化反応特に酸素が Reactant の場合に多く利用されている。このことは重合反応にも極めて重要である。というのは反応鎖の出発中心を形成する能力のある物質が反応で大きな役割を演ずるからである。即ち、これらの中心はしばしば Free-radical の性質を有し、酸化反応によつて出発物質 (Monomer 或いは低重合物) から生成される。

稀薄な溶液系における自働酸化反応の場合今まで行われて来た酸素濃度の間接定量には酸素の臨界溶解度を考慮に入れなくてはならない。

光合成，酵母，血液細胞，動物組織等の呼吸の間での溶存酸素の消費率の研究は Heyrovsky 後多くの研究者によつてなされた⁷³⁻⁸⁴⁾。

J.F. Zimmermann, L.J. Berry⁸⁶⁾は玉葱の切片の呼吸過剰を測定した。時間に伴う酸素濃度の変化が根の周辺の溶液中で連続的に追跡された。電気的に不安定な期間は溶液を変えるに要する時間も含めて 150 秒に制限されている。この様にして得られた結果は良い再現性を有している。

V.B.D. Skerman⁸⁸⁾は Sulphide の濃度を定量してバクテリアの Sulphide 生成速度を測定し、培地に酸素の存在する間は Sulphide を生じないことを見出した。

波高一酸素濃度の直線性は異なつた酸素含量

塩基性溶液中での α 、 β -及び β 、 γ -Angelicalactone による 酸素の吸収は E.V. Kirkland, C. A. Reynolds, C. A. Vanderwerf⁹³⁾により研究された。反応中には両ラクトンから同じ半波電位を有する Peroxide が形成される。酸素の消費を拡散電流の函数としてグラフにすると、各 Lactone に対して一次関係がえられた。実験結果から次の機構が結論された。Lactone からプロトンが除去されて形成される

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}=\text{O} \quad \longleftrightarrow \\ \quad \quad \quad | \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad | \\ \text{CH}_3-\dot{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad | \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad | \end{array}$$

W.R. Lewis 等^(94,95) は Fats 及び類縁 Esters の自働酸化反応に Peroxide のポーラロ定量法を適用した。得られた結果は酸化の初期では 3

個の異なつた構造の Peroxide の存在することを示している。或る条件の下では Peroxide Number と波高の間に一次関係が存在し、それから後では Peroxide Number の増大に伴つて波高は増加しない。

Peroxide は Isopropylether の酸化反応の際にも定量されている⁹⁶⁾。F. Reimer⁹⁷⁾は Diethylether の自動酸化反応に同様に Peroxide を定量している。

〔VIII〕 重 合 反 応

触媒として K-persulfate を用いた Styrene の乳濁重合は I.M. Kothoff 等⁹⁸⁻¹⁰⁰⁾によつて研究され、連鎖反応に重要な役割を演ずる *m*-Dinitrobenzene、酸素、Benzaldehyde、Peroxide 等の定量に滴水銀極又は回転白金極が用いられた。*m*-Dinitrobenzene は妨害剤としてアルカリ性及び酸性溶液中で殆んど同程度の効果があり、鎖を切る働きをし、従つて形成される重合物の分子量を減少させる。*m*-Dinitrobenzene は co-monomer として働くのではなく、成長しつつある重合鎖と反応して最早鎖の増大不可能な Adduct Radical を生ずることが *m*-Dinitrobenzene のなくなる速度から結論された。

酸素による誘導期は Supersulfate の濃度に比例し、酸素の初分圧が一定ならば誘導期は酸素量に比例する。この条件の下で酸素の消失は Styrene 分子の活性化速度によつて定量される。その速度は Persulfate の濃度に比例する。酸素の初分圧が変り用いられた Persulfate の濃度に比例する時、酸素の消滅は 0 次反応であつて一時的な Shortstop の如くに働いている。

〔IX〕 雑

E. Knobloch¹⁰¹⁾は Aldehyde 及び Hypoxanthine の酸化を接触するミルク中の Enzym に放射線を照射することによつて不活性にしようことを確めた。2つの接触作用は同程度に遅くされない事実から、2つの反応は同一の Enzym で接触されるものでないことが判つた。Knobloch は Acceptor として酸素を用いて両酸化の

反応機構を考えて後この結論に到達した。Sali-cylaldehyde の酸化の時反応生成物としての H_2O_2 の存在をポーラログラフ的に示しえなかつたが、Hypoxanthine の酸化の間 H_2O_2 の形成は定量的に追跡された。従つて恐らく Schardinger の Enzym は別個の2個の酵素より成ると考えられる (Xanthinoxidase 及び Aldehydroxidase)。

滴水銀電極は $-0.3v.$ v.s. S.C.E. の定電位で働かせるとジアゾ化された Amine の濃度測定用の Indicator に使用することが出来る。Amperometric Coupling Titration, Diazotization 反応速度, Coupling 反応速度等が容易に研究される。新しい方法はジアゾ化アミンの濃度を測定するガス分析法又は比色法より一般に適當である。或る場合例えば不溶性アゾ化合物を迅速に形成するのを測定する様な時には、ポーラログラフ法は唯一の有用な方法である¹⁰²⁾。

多くの化学反応特に界面反応の機構中の Free Radical の役割の理論的に重要な問題は A. Miolati, G. Semerano によつて試みられ解決された。Bivalent 炭素及び Maleic, Fumaric acid (Dimer) の Monomer 型及び *cis*-, *trans*-Acotinic acid (Trimer) の Monomer 型の性質を有している $CH-COOH$ の形成が示された。この研究では Polymer acid の解離恒数に一致する熱力学的解離恒数を求めることも出来た。

不均一反応もポーラログラフ研究の対象になつた。例えば、蒸溜速度¹⁰³⁾、過飽和溶液からの低溶解性塩の結晶化^{104,105)}、低溶解性物質の沈澱の溶解度の時間的変化¹⁰⁶⁾が測定された。

以上の外、所謂 Kinetic Current, 電極反応論 (オッシログラフ, ポーラログラフ, 交流ポーラログラフ等の利用), 吸着波等の問題に G. Semerano¹⁰⁹⁾は言及しているが、ここではこれらを別稿にゆづることにした。

文 献

- 1) L. Wilhelmly, Pogg. Annalen, **81**, 413 (1850).
- 2) S. Arrenius, Z. Physik. Chem., **4**, 226 (1889).

- 3) J. Walker, Proc. Roy. Soc., **A78**, 157 (1906).
- 4) V.K. La Mer, J.W. Temple, Proc. Nat. Acad. Sci., **15**, 191 (1929).
- 5) J. Heyrovsky, I. Smoler, Collection, **4**, 521 (1932).
- 6) E. Schrauftätter, S. Deutsch, Ber., **81**, 489 (1949).
- 7) J.P. Baumberger, Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol., **7**, 195 (1939).
- 8) G. Semerano, Gazz. chim. ital., **65**, 273 (1935).
- 9) G. Semerano, A. Chisiti, ibid., **66**, 504 (1936).
- 10) G. T. Borchardt, H. Adkins, J. A. C. S., **60**, 3 (1938).
- 11) R. Pasternak, H. v. Halban, Helv. chim. Acta, **29**, 190 (1946).
- 12) Th. De Vries, R.W. Ivett, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 339 (1941).
- 13) E.W. Miller, A.P. Arnold, M.J. Astle, J.A.C.S., **70**, 3971 (1948).
- 14) F. Petru, Collection, **12**, 620 (1947).
- 15) K. Schwabe, H. Berg, Z. phys. Chem., **203**, 318 (1954).
- 16) R. Patzak, L. Neugebauer, Monatsch., **82**, 662 (1951).
- 17) P. Herasymenko, Z. Tyvonuk, Collection, **2**, 77 (1930).
- 18) P. Souchay, Ann. Chim., **20**, 73, 96 (1945).
- 19) Bricker, Vail, J.A.C.S., **73**, 585 (1951).
- 20) F.C. Snowden, Anal. Chem., **22**, 969 (1950).
- 21) 朝日: 薬学誌, **76**, 373 (1956).
- 22) R. Brdicka, J. Gen. Chem., **19**, 843 (1936).
- 23) R. Pasternak, Helv. chim. Acta, **30**, 1984 (1947).
- 24) J. M. Lupton, C.C. Lynch, J. A. C. S., **66**, 697 (1944).
- 25) G. Sartori, A. Guadiano, Gazz. chim. ital., **78**, 77 (1948).
- 26) G.A. Crowe, Jr., C.C. Lynch, J.A.C.S., **70**, 3795 (1948), **71**, 3731 (1949).
- 27) B. Vlcek, Chem. Listy, **47**, 1126 (1953).
- 28) R. Custi, S. Locchi, U. Landini, Ricerca Sci., **24**, 2053 (1954).
- 29) M. Brezina, V. Volkova, J. Volke, Collection, **19**, 894 (1954).
- 30) R. Zahradnik, L. Jenovsky, ibid., **21**, 447 (1956).
- 31) W. Dirscherl, H. U. Bergmeyer, Ber., **82**, 291 (1949).
- 32) Š. Fiala, Chem. Listy, **39**, 14 (1945).
- 33) C. Furlani, Polarografia, **II**, 103 (1956).
- 34) A. Winkel, G. Proske, Angew. Chem., **49**, 611 (1936).
- 35) A. Winkel, G. Proske, Chem. Laboratorium Teil XXXIII. Berlin Verlag Chemie, 171 (1937), Angew. Chem., **50**, 18 (1937).
- 36) H. Adkins, F.W. Cox, J.A.C.S., **60**, 1151 (1938).
- 37) K. Wiesner, Biochem. Z., **314**, 214 (1943).
- 38) V. Zabotti, V. Moret, Arch. sci. biol., **33**, 522 (1949).
- 39) D.M.H. Kern, E.F. Olemann, J.A.C.S., **71**, 2102 (1949).
- 40) I. M. Koltzoff, W. E. Harris, ibid., **68**, 1175 (1946).
- 41) A. Foffani, E. Vecchi, L. Riccobont, Gazz. chim. ital., **79**, 485 (1949).
- 42) H.G. Heal, Trans. Faraday Soc., **45**, 1 (1949).
- 43) K.A. Kraus, F. Nelson, J.A.C.S., **71**, 2517 (1949).
- 44) K. A. Kraus, F. Nelson, G. L. Johnson, ibid., **71**, 2510 (1949).
- 45) R.E. Betts, Proc. Conf. Nuclear Chem., Chem. Inst. Can. (Ottawa), 68 (1947).
- 46) P. Souchay, Anal. chim. Acta, **2**, 17 (1948).
- 47) M.E. Hall, Anal. Chem., **22**, 1137 (1950).
- 48) G. Sartori, C. Furlani, Polarografia, **II**, 267 (1956).
- 49) O. Samuelson, Svensk. Kem. Tid., **57**, 27 (1945).
- 50) E. Saito, Bull. Soc. chim., France, **1948**, 404.
- 51) Ibid., **1948**, 408.
- 52) R. Brdicka, J. Gen. Physiol., **19**, 899 (1936).
- 53) H. Matheson, H.S. Isabell, E.R. Smith, J. Research Natl. Bur. Standards, **28**, 95 (1942).
- 54) H. H. G. Jellinek, A. Gordon, J. Phys. Colloid Chem., **53**, 996 (1949).
- 55) R. Patzak, L. Neugebauer, Monatsh., **82**, 662 (1951).
- 56) A. Foffani, E. Fornasari, G. Semerano, Polarografia, **II**, 293 (1956).
- 57) Z. Vodrazka, Chem. Listy, **47**, 992 (1953).
- 58) 朝日: 武田研報, **13**, 36 (1954).
- 59) 朝日: 薬学誌, **76**, 370 (1956).
- 60) L. Holleck, G.A. Melkonian, Z. Elektrochem., **58**, 867 (1954).
- 61) L. Holleck, H. Schmidt, Naturwiss., **41**, 87 (1954).

- 62) 永田, 館, Bull. Chem. Soc., Japan, **28**, 113 (1955).
- 63) I. A. Korschunov, Shchennikova, Zhur. Fiz. Khim., **24**, 813 (1950).
- 64) A. Kirmman, P. Federlin, Compt. rend., **230**, 1066 (1950), Bull. Sci. chim., France, **1950**, 707.
- 65) E. Knobloch, Proc. I. inter. Pol. Congr. Prague, I, 764 (1951).
- 66) K. Schwabe, H. Berg, Z. phys. Chem., **203**, 383 (1954).
- 67) H. Keller, M. Hochweber, H.v. Halban, Helv. chim. Acta, **29**, 761 (1946).
- 68) L. Janneli, F. Gagliardo, Gazz. chim. ital., **80**, 204 (1950).
- 69) F. Lucena, F. Gagliardo, Atti. accad. nazl. Lincei, Classe sci. fiz., mat. e nat. (VIII), **8**, 241 (1950).
- 70) J. Heyrovsky, Arhiv. Hem. i Farm., **5**, 163 (1931).
- 71) V. Vitek, Chem. Listy, **26**, 393 (1932).
- 72) O.H. Müller, J.P. Baumberger, Stanford Univ., 8th Annual Winter Meeting of the Western Soc. of Naturalists, (28, XII. 1938).
- 73) L.R. Blinks, R.K. Skow, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S., **24**, 420 (1938).
- 74) S. Karsten, Am. J. Botany, **25**, 14 (1938).
- 75) H. G. Petering, F. Daniels, J. A. C. S., **60**, 2796 (1938).
- 76) N. Tanaka, R. Tamamusi, Repts. Radiation Chem. Res. Inst. (Tokyo Univ.) No. **3**, 20 (1948), **4**, 20 (1949), **5**, 36 (1950).
- 77) K.S. Karsten, Am. J. Botany, **26**, 855 (1939).
- 78) H.G. Petening, B.M. Duggar, F. Daniels, J.A. C.S., **61**, 3525 (1939).
- 79) H. G. du Buy, J. P. Baumberger, J. Cellular Comp. Physiol., **17**, 285 (1941).
- 80) G. Scaramelli, Bull. sci. facolta chim. ind. Bologna, **3**, 205 (1942).
- 81) L. Selzer, J.P. Baumberger, J. Cellular Comp. Physiol., **19**, 281 (1943).
- 82) W.M. Manning, Trans. Wisconsin Acad., Sci., **35**, 221 (1943).
- 83) H.J. Dutton, W. M. Manning, Am. J. Botany, **28**, 516 (1941).
- 84) B. Warshowsky, T. E. Shook, E. J. Schantz, Anal. Chem., **26**, 1811 (1954).
- 85) R.S. Ingols, Swege Works J., **13**, 1097 (1941).
- 86) J. F. Zimmermann, J. L. Berry, Biochem. et Biophys. Acta, **3**, 615 (1949).
- 87) A. Trifonov, Collection, **13**, 23 (1948).
- 88) V. B. D. Skerman, Aust. J. Exptl. Biol. Med. Sci., **27**, 173 (1949).
- 89) G. Semerano, L. Riccoboni, A. Foffani, Gazz. chim. ital., **79**, 395 (1949).
- 90) L. Riccoboni, A. Foffani, E. Vecchi, ibid., **79**, 418 (1949).
- 91) I. Frank, F. Haber, Naturwiss., **19**, 450 (1931).
- 92) H.I.I. Bäckström, J.A.C.S., **51**, 90 (1929).
- 93) E.V. Kirkland, C.A. Reynolds, C. A. Vanderwerf, J.A.C.S., **72**, 1764 (1950).
- 94) W.R. Lewis, F. W. Quackebush, J. Am. Oil Chemist Soc., **26**, 53 (1949).
- 95) W.R. Lewis, F.W. Quackebush, T. de Vries, Anal. Chem., **21**, 762 (1949).
- 96) V. A. Molodovskii, M. B. Neiman, Zhur. Fiz. Khim., **23**, 762 (1949).
- 97) F. Reimers, Quart. J. Pharm. Pharmacol., **18**, 350, **19**, 27, 172, 473 (1946).
- 98) F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, J.A.C.S., **69**, 2149 (1947).
- 99) I.M. Kolthoff, W.J. Dale, ibid, **69**, 441 (1947).
- 100) I.M. Kolthoff, F.A. Bovey, ibid., **70**, 791 (1948).
- 101) E. Knobloch, Collection, **12**, 581 (1947).
- 102) A.M.L. Elofson, R.L. Edsberg, P.A. Mecherly, J. Electrochem. Soc., **97**, 166 (1950).
- 103) M.I. Gerber, A.A. Dobrinskaya, M.B. Neiman, Trudy vseoyus Konf. Anal. Khim., **2**, 585 (1943).
- 104) T.A. Kryukova, J. Phys. Chem. (USSR), **13**, 693 (1939).
- 105) D. R. May, I. M. Kolthoff, J. Phys. Colloid Chem., **52**, 836 (1948).
- 106) T.D. Parks, L. Lykken, Anal. Chem., **20**, 1102 (1948).
- 107) 永田: ポーラログラフイー, **3**, 24 (1955).
- 108) 永田: 「新しいポーラログラフイー」講習会テキスト (1956).
- 109) G. Semerano, Proc. I. int. pol. Congr. Prague, II, 194 (1951).