Theory of Polarographic Limiting Current —Kinetic Current I.

Mitsugi Senda

Department of Agricultural Chemistry,
Kyoto University, Kyoto, Japan

ポーラログラフ限界電流の理論 反応電流について I.

千 田 貢

京都大学農学部農芸化学教室

ポーラログラフイーの理論はここ十年間程の間に著しく高度の体系をととのえ¹⁻⁷⁾、ポーラログラフ法による電解反応それ自体の定量的な研究も多数報告されるようになって来た。以下著者の理解した範囲において限界電流の理論の最近の進歩を紹介するとともに、二三の考察を加えてみたい。限界電流のうち限界拡散電流については、すでに本誌上でも Stackelberg⁸⁾ の明解な綜説があるのでここでは簡単にふれるにとどめ、主として Kinetic Current について述べる。理論の紹介としては電流—電圧曲線を含めて紹介した方がより明確であるとも思われるが、これについてはまた別に本誌上に紹介されるのを期待したい。

§1. 限 界 電 流

酸化体 Ox が n ケの電子をとつて、還元体 Red に変化する反応、

を考える。電解電流の大きさは Faraday の法則を通して電解反応の速度を直接示す。云うまでもなく電気分解反応は界面反応であるから電解電流の大きさ、即ち反応速度は電極電位と共に、また反応物質の電極界面への、及び界面からの移動過程によつても大きく左右される。とくに限界電流が得られる範囲では實際上この界面への移動過程によつてのみその電流値は規定される。限界電流とは云うまでもなく“波高”に対応するものである。加電圧を徐々に増加していくと電解電流値はその実験法及び条件で規定される一定の極限值に近づき、観察電極の電位をそれ以上増加しても電流値は殆んど変化しなくなる。この状態に達した電位での電流を一

般に限界電流と呼ぶ。限界電流 (i_l) の理論式は上の極限值に対応するもので、電位を E で示すと

$$\frac{di_l}{dE} = 0 \quad (2)$$

で示され、一般に平均電流あるいは定常電流で観察される。

限界電流の理論式は復極剤の溶液内での時間的変化を示す微分方程式 (Fick の第 2 則) をあたえられた条件で解いて求められるが、その際電極界面で直接電子をとる酸化体 Ox の濃度を電解開始以後直ちに零とおく (還元反応の場合、以下特にことわらない限り還元反応について述べ、酸化体及び還元体はともに溶液側にあるとする)。電極表面を $x=0$ とおき、電極面に垂直に x 軸をえらんで溶液側を正の方向にとり、電解開始を $t=0$ とおくと、この境界条件は

$$t > 0, x = 0: \quad {}^0C_0 = 0 \quad (3)$$

で示される。ここで 0C は電極界面での濃度を示し、添字 o は Ox を示す (添字 r で Red を示す、 C_R 等)。 (3) 式は限界電流 ((2) 式) に対応する最も重要な境界条件である。

ポーラログラフイーでは普通充分多量の支持電解質の存在下で電解を行うから、復極剤の移動は拡散 (及び水銀滴の成長にともなつて起る溶液の電極表面に対する相対運動) によつてのみ起る。この場合電流値は電極界面における復極剤の濃度勾配から直ちに次式、

$$i = nFqD_0 \left(\frac{\partial C_0}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4)$$

によつて得られる。ここで F は Faraday 定数、 q は電極表面積、 D_0 は Ox の拡散係数である。 (4) 式は復極剤が電極界面で蓄積される等のこ

とがない限り，限界電流に限らず任意の電位で成立ち，溶液内から単位時間に消失する Ox の量に nF を乗じたものが電解電流値に等しいとおくと，Fick の第 2 則から直接導かれる^{9,5)}。

実測される限界電流値はこうにして求められた理論式で説明されるわけであるが，しかしこのことは限界電流が求められる電位で Ox の界面濃度が実際に (3) 式で示すように零であることを意味するわけではない。このような電位では真の濃度勾配が電解開始後極めて単時間に (3) 式を用いて得られる濃度勾配に近づき，両者は実際上一致すると見做しうることによる^{1,2,10)}。水銀滴の成長の開始と共に電解が始まるわけであるから，開始直後は電極表面積 q が非常に小さく，特に一滴間の平均電流値を測定する場合には，一般にこのごく初期の値は平均値に大きく異なるといふ事情にも注意する必要がある。即ち (2) 式の限界電流が平均あるいは定常電流で観察され，また定義されるわけである。

§2. 限界拡散電流⁸⁾

溶液内に存在する酸化体 (Ox) が直接電子をとつて還元される場合 (1) 式を考える。電解開始前溶液内いたるところ酸化体の濃度が一様で *C_o とし，電解開始と共にその界面 ($x=0$) 濃度がある一定値 0C_o をとるとすると，滴下極における界面の濃度勾配は

$$\left(\frac{\partial C_o}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{{}^*C_o - {}^0C_o}{\sqrt{\frac{3}{7}\pi D_o t}} \quad (5)$$

で示される^{5,7,11)}。電極表面積は近似的に $t^{2/3}$ に比例するので，

$$i = nFqD_o \frac{{}^*C_o - {}^0C_o}{\sqrt{\frac{3}{7}\pi D_o t}} = \text{const} \cdot t^{1/6} \quad (6)$$

となり，一滴間の瞬間電流値 i は $t^{1/6}$ に比例する。一滴間の平均値は (6) 式の平均値で，定数を計算して結局，

$$\bar{i} = 607n\sqrt{D_o}m^{2/3}\tau^{1/6}({}^*C_o - {}^0C_o) \quad (7)$$

になる。(7) 式で濃度 C を millimol/l, D_o を $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ ，水銀の流出速度 m を $\text{mg} \cdot \text{sec}^{-1}$ ，滴下時間 τ を sec. であたえると平均電流値 $\bar{i}$ は

μA の単位で得られる。(5) 式の分母は長さの次元をもち(微分的な，あるいは瞬間的な)“拡散層の厚さ”と呼び，これを δ_o' で示すと，(6) 式は

$$i = nFqD_o \frac{{}^*C_o - {}^0C_o}{\delta_o'} \quad (8)$$

の形に表現される。平均電流も同様に示して

$$\bar{i} = nF\bar{q}D_o \frac{{}^*C_o - {}^0C_o}{\delta_o} \quad (9)$$

の形であらわすことが出来る。 δ_o は“積分的なあるいは平均的な拡散層の厚さ”を示し， $\sqrt{D_o\tau}$ 程度の大きさの量である。 $\bar{q}$ は平均表面積を示す。以下 δ_o を広い意味で“Nernst の拡散層の厚さ”と呼ぶ(添字 o は Ox のそれを示す)。更に

$$\kappa_o = \frac{D_o}{\delta_o} \sim \sqrt{\frac{D_o}{\tau}} \quad (10)$$

で定義される量はポーログラフ法における拡散速度定数と呼ぶことが出来る量で⁴⁾，界面反応の速度定数として cm/sec の次元をもっている。

限界電流が得られる電位では ${}^*C_o \gg {}^0C_o$ で，(7) 式から (3) に対応して

$$\bar{i}_d = 607n\sqrt{D_o}m^{2/3}\tau^{1/6}{}^*C_o \quad (11)$$

即ち Ilkovic の限界拡散電流の式である。(11) 式は酸化体の濃度変化が拡散(と滴の成長による液の相対運動)によつてのみ起るとして解いた場合の解であつて，その意味で限界拡散電流あるいは簡単に拡散電流と呼ばれる。即ち電流値は酸化体の電極表面への拡散によつてのみ規定されている場合である(滴の成長の影響はこの場合本質的でない)，拡散層の厚さ δ あるいは速度定数 κ はこの場合における挙動を定性的に表現する重要な因子である。電極現象における拡散，あるいは一般的にいつて物質移動過程でもう一つ重要なことは電極の幾何学的形状である。Ilkovic 式は表面積 q の上にある円柱状空間から拡散が起るとして得られた式であるが滴下極では電極は球形であり，溶液空間は電極から放射状に広がっているから，Ilkovic 式にはこの滴表面の彎曲に対する補正^{1,8)} が必要である。その補正式は

$$i_a' = 607n\sqrt{D}m^{2/3}\tau^{1/6} \\ (1 + A \cdot D^{1/2} \cdot m^{-1/3}\tau^{1/2}) \quad (12)$$

であたえられる。括弧内第2項のAは30前後の数値定数で、この項は δ_0 と滴半径Rとの比 δ_0/R に対応する。限界拡散電流の詳細及び文献については文献1)及び8)を参照されたい。

支持電解質の量が充分多量でないと泳動の影響があらわれ、酸化体のイオンの符号の正負に応じて正あるいは負のExaltation¹²⁾がおこる。この間の事情は拡散層の厚さの変化として理解される^{13,14)}。一般的に云つて母液中での復極剤の輸率が1/100以下程度であれば理論的に充分と思われる。最近麻田¹⁵⁾はこの間の事情を詳細に検討して理論と実験との満足すべき一致を得た。

§3. 反 応 電 流

ここで反応電流(Kinetic Current)とは電解反応によつて電極近傍における復極剤の化学平衡がみだされ、その限界電流の大きさがその化学反応の速度によつても影響される場合を云う。ポーラログラフィーで反応電流がとり上げられたのは1943年頃^{16,17)}からで、その後多数の研究が発表され¹⁸⁾、溶液内における迅速反応の研究法の一つとして重要な方法となつた。反応電流は大きく別けると次の二つになる。

- (i) 先行する化学反応による反応電流
- (ii) 後続する化学反応による反応電流

(i)の例で云うと、たとえばGlucoseを水に溶解さすと

の平衡が成立していて、アルデヒド型の方がより陽の電位で還元される。この場合その相互変換の速度がかなり速いので、電極表面でアルデヒド型が還元されて消失するにつれて、界面近傍で上の平衡が右に進み、アルデヒド型が補給され、従つてアルデヒド型の限界電流が得られる電位での限界電流値はその母液内での平衡濃度と(11)あるいは(12)式から期待されるよりも大きな値となる¹⁹⁾。(ii)の型式のものは、たとえば水素ガスで飽和したコロイド状パラジウムの存在下での可逆酸化還元色素のロイコ型

の酸化限界電流でみられ¹⁰⁾、この場合電極表面で生じた酸化体が、溶液内で再び還元型に還元されるため、この反応による補給分だけ限界電流は限界拡散電流より大きくなる。主として合衆国の研究者の間では(i)に対してkineticと称し、(ii)に対してはcatalytic processと称しているようであるが²⁰⁾、catalyticと云う言葉はむしろ所謂水素の接触還元波等に用いるべきであろう。(ii)の型式は電解製造で注目されている間接還元の形式に対応する²⁰⁾所謂接触波も重要なKinetic Currentの一つであるが、ここでは詳細は省略する(例えば²¹⁾)。ただこの種の接触波あるいは蛋白波で波形が山型をなすものでは多くの場合電解液の流動が起つていて²²⁾、この事を考慮に入れる必要があり、メチレンブルー等で電流値の大きさと流動速度との間に対応関係を認めたと云う報告もあることを紹介しておきたい^{23)**)}。拡散電流でない限界電解としてはこの外吸着波も重要であるが、ここでは省略した。また上の(i)及び(ii)共反応は溶液内でおこるとした理論式について紹介する。

§4. 先行反応による反応電流

1. 限界電流の式

この型式のものは最も簡単な場合、

で表現される^{*)}。 k_1, k_1' は一次反応の速度定数、 K_1 は平衡定数である。被還元体の母液中での全濃度 $*C$ はAとOxの和 $*C = *C_0 + *C_A$ であたえられ、母液内では $*C_A/*C_0 = K_1$ である。

A及びOxの微分方程式は次式で示される^{6,24)}。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_1(C_A - K_1 C_0) \\ \frac{\partial C_0}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} + k_1(C_A - K_1 C_0) \quad (16)$$

*) Aにあたるものを electroinactive form, Oxにあたるものを electroactive form と呼ぶ。

**) ただし流速が電流値を規定していると断定出来るわけではない。

(16) 式は静止平面電極についての式であり、滴の成長を考慮すると右辺に $2x/3t \cdot \partial C/\partial x$ の項が加わる。しばらく考察を容易にするため(16)式で論を進める。Ilkovic の補正項を入れてもここでは本質的な事情は変らない。境界条件は(16)式を用いて次の様にして得られる。即ち溶液内から単位時間内に消失した全酸化体 ($A + Ox$) の量に nF を乗じたものは電流値 i に等しいから (界面 $x=0$ で蓄積等がないとする、座表は前節に同じ)。

$$i = nFq \int_0^\infty - \left(\frac{\partial C_o}{\partial t} + \frac{\partial C_A}{\partial t} \right) dx \\ = nFq \left[D_o \left(\frac{\partial C_o}{\partial x} \right)_{x=0} + D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} \right]$$

同様にして、A についてその全溶液内における単位時間内の減少量を計算すると、

$$- \int_0^\infty \frac{\partial C_A}{\partial t} dx = D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} \\ - \int_0^\infty k_1 (C_A - K_1 C_o) dx$$

しかるに (14, 15) 式から、この A の全溶液内での減少は (14) 式を通じてのみ起るから、

$$- \int_0^\infty \frac{\partial C_A}{\partial t} dx = - \int_0^\infty k_1 (C_A - K_1 C_o) dx$$

が成立たねばならない。即ち

$$t > 0, x = 0: \quad D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (17)$$

したがって

$$\frac{i}{nFq} = D_o \left(\frac{\partial C_o}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (18)$$

結局 (17) 式と (3) 式

$$t > 0, x = 0: \quad {}^0C_o = 0 \quad (3)$$

を用いて (16) 式を解き、得られる解から (18) 式を用いて電流が求められることになる。(17) 式は A が直接還元されないことを示す重要な境界条件である。

第 1 節では溶液内に存在する酸化体が直接電子をとって還元されるとした。しかし実際はこのようなことが起っているという先験的な保証はない。むしろ (14, 15) 式の機構等を考えるのが最も普通である。このような場合で、

(i) k_1, k_1' が非常に小さく、 $l_1 \tau \ll 1$ ($l_1 = k_1 + k_1'$, τ は滴下時間) の場合には、一滴間の間に

は (14) 式の反応が實際上起らないと見做しうるので、 Ox の還元電位でおくる限界電流は平衡濃度 *C_o と Ilkovic 式とできまり、その挙動は第 2 節の拡散電流の理論式で説明される。溶液内でおくる比較のおそい化学反応²⁶⁾の追跡をポーログラフ法で行う場合もこの条件が必要である。

(ii) k_1, k_1' が著しく大きく、溶液内では電解開始後も實際上 (14) 式は平衡状態にあると考えられる場合、この場合には $t > 0$ で $x=0$ における A の濃度も Ox 同様 $C_A=0$ であると見做しうる (ただし第 1 節参照) 場合で、 Ox の電解電位で得られる限界電流は實際上 Ilkovic 式で説明され、 ${}^*C = {}^*C_A + {}^*C_o$ に対応する拡散電流になる。このような場合その限界電流の挙動は溶液内の酸化体が直接電子をとる場合のものとは区別がつかない。このような例は多数の無機錯塩その他でみとめられていて、A 及び Ox にあたる形がどのような形であるかを決定するには他の方法 (交流電解法²⁶⁾あるいは錯イオンでの非可逆波の解析^{27, 28)}その他)による。

(iii) (i) と (ii) の中間の場合で、反応電流の現象がみとめられる。速度定数がどのような範囲にあるときこのような現象がみとめられるかは実験法によつてきまるわけで、今の場合具体的にはポーログラフ限界電流の理論式によつて答えられる。

この問題の厳密な解は静止平面電極について Koutecky Brdicka²⁴⁾ によつて解かれ、Pyruvic acid 及び Phenylglyoxylic acid の反応電流に適用されたが (その理論の詳しい紹介は文献 6) 参照), Hanus²⁹⁾ は後者について詳細に検討した結果、理論と実験の差異を明確にすると共に、その不備が主として滴の成長が考慮に入れられてないことにあることを明らかにした。滴の成長を考慮に入れた場合の近似解は Koutecky^{30, 31)} によつて示された。それによると

$$(k_1 + k_1')t = l_1 \tau = \text{非常に大きい。} \quad (19a)$$

と云う仮定をおくこと $D_A = D_o$ の場合の限界電流 i_l は

$$\bar{i}_l = \bar{i}_a \cdot \frac{1}{1 + 1.12(\lambda_l \sqrt{\tau})^{-1}} \quad (20)$$

$$\lambda_l = \sqrt{l_1/K_1}, D_A = D_0 \quad (21)$$

で近似的にあらわされる。ここで $\bar{i}_a$ は酸化体の全濃度 $*C = C_A + *C_0$ を (11) 式に入れて得られる限界拡散電流である。[(20) 式は Koutecky と独立に導かれた松田³²⁾の近似式 (誤差 1%以下) であるが, Koutecky 等³¹⁾の式では数値定数 1.12 が 1.13 になり, 両者は一致する。数値は文献³¹⁾参照]。 (19a) の仮定が許されるのは第 1 節の終りにのべた事情によるもので, あるいは

$$l_1 \tau \gg 1 \quad (19b)$$

で表現出来るであろう。 $l_1 \tau$ が著しく大きく, $(\lambda_l \sqrt{\tau})^{-1} \ll 1$ では $\bar{i}_l \rightarrow \bar{i}_a$ で, 前述 (ii) に対応する。 (19) 式は一般的に云つて (iii) に対応するわけであるが, (21) 式が示すように

$$K_1 \gg 1 \quad (22)$$

ならば, 即ち平衡が A の方へかたよつてゐる場合には反応電流があらわれることがわかる。 K_1 が著しく大きく, $\lambda_l \sqrt{\tau} \rightarrow 0$ では $\bar{i}_l/\bar{i}_a \rightarrow 0(1/K_1 \rightarrow 0)$ で, Ox の電位では $\bar{i}_a$ に比し著しくわずかの電流が流れることになる。滴の成長を考慮に入れた一般的な解は未だえられていない。

2. 反 応 層

反応電流でよく用いられている“反応層”の概念は上述の理論式が導かれているので, ある意味では歴史的なものと云いえるが, 多くの場合これは有効な考え方であることが示されており³³⁻³⁵⁾, また反応電流が得られる場合の挙動を理解する上においても重要であると思われる。前項で述べたように得られている理論式は實際上 $K_1 \gg 1$ の場合に対応する。以下本項では一般に $D_A = D_0$ 及び (22) 式を仮定する。即ち

$$\lambda_l' \sqrt{\tau} = \sqrt{k_1' \tau} / K_1 \quad (21')$$

$$D_A = D_0 = D \quad (23)$$

Wiesner 等^{16,19,36)} は反応電流 $\bar{i}_k$ (反応電流による増加分, $K_1 \gg 1$ であるから實際上 $\bar{i}_k = \bar{i}_l$) は電極界面の μ なる厚さの層内における $A \rightarrow Ox$ の反応により単位時間に生ずる Ox の量によつてきまると考えて

$$\bar{i}_l = nF\bar{q} \cdot \mu \cdot k_1 \cdot {}^\circ[A] \quad (24a)$$

とおいた。ここで ${}^\circ[A]$ は界面における A の濃度で, $\mu (\ll \delta)$ は統計的に次のようにして求められた^{33,37)}。電極界面から x' の位置で $A \rightarrow Ox$ の反応で生じた Ox の分子を考えると, この分子の寿命 τ' 間における拡散による平均移動距離 Δ は Einstein 式³⁸⁾ により

$$\Delta = \sqrt{2D\tau'}$$

である。 Ox 分子の寿命を τ' とすると, この Ox が還元されるには

$$x' \leq \frac{1}{2} \Delta$$

でなくてはならない。 $\frac{1}{2} \Delta$ は生じた Ox の半分だけが電極界面に向つて移動することによる。個々の Ox 分子の寿命を平均寿命 $1/k_1'$ でおきかえると結局反応層の厚さ μ_W は

$$\mu_W = \sqrt{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{D}{k_1'}} \geq x' \quad (25)$$

であたえられる。 Koutecky 等²⁴⁾ は (16) 式の厳密解を導き, $l_1 \tau \gg 1$, $K_1 \gg 1$ の場合, その解は

$$i = nF\bar{q} \cdot \mu_K \cdot k_1 \cdot C_A = D \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (26)$$

による解に近似的に対応することを示した*)。ここで

$$\mu_K = \sqrt{\frac{D}{k_1'}} \quad (27)$$

である。即ち $\sqrt{2}$ 倍だけ異なるが, (24) 式がある範囲で妥当であることが示されたわけである。実際 (24) 式と Ilkovic 式 ((7) 式),

$$\bar{i}_l = nF\bar{q} \kappa (*C_A - {}^\circ[A]) \quad (24b)$$

とを組合すと, $\mu = \mu_K$ を用いて結局

$$\bar{i}_l = \bar{i}_a \frac{1}{1 + 1.23(\lambda_l' \sqrt{\tau})^{-1}} \quad (28)$$

が導かれ¹⁶⁾, (20) 式で $\lambda_l \rightarrow \lambda_l'$ とした式に対応し, 両者の相違は数値定数だけであり¹⁸⁾, 特に $\bar{i}_l \ll \bar{i}_a$ であるときは

$$\bar{i}_k = nF\bar{q} \cdot \mu_K \cdot k_1 \cdot *C_A \quad (28')$$

となる。また (28) 式の導出から明らかなように $\lambda_l' \sqrt{\tau}$ の意味は

*) (26) 式では反応層と溶液との界面を $x=0$ にえらんである。

$$l_i' \sqrt{\tau} \simeq \frac{\mu_K k_1}{(\sqrt{D}/\sqrt{\tau})} \quad (29)$$

で示され、(24)式の界面における化学反応速度定数と(10)式で定義した拡散速度定数との比であることがわかる。即ち l_i の挙動はこの両者の比によつてきまる。

Koutecky³⁰⁾ は(20)式を導くに際し(19a)の仮定が成立つとき、

$$\varphi = C_A - K_1 C_0 \quad (30)$$

で定義される量が電解開始後

$$\varphi = [\varphi]_{x=0} \cdot e^{-\sqrt{\frac{l_1}{D}}x} \quad (31)$$

によつて近似出来るとした。反応電流の過程は最初平衡にあつた(14)式の反応が電解が始まると $^0C_0 = 0$ となつて $x=0$ でみだされ、拡散と反応によつて再び平衡状態に向つて進行していく過程と見做することが出来る。 φ はこの平衡状態からのずれをあらわす函数で、明らかに $x=0$ で最も大きい((31)式)。 l_1 が著しく大きければ溶液内($x>0$)では $\varphi \rightarrow 0$ であり、 $^0C_A \rightarrow 0$ 即ち前項1でのべた(ii)に対応する。(31)式の指数中 $\sqrt{l_1/D}$ の逆数、

$$\mu_K' = \sqrt{\frac{D}{l_1}} = \sqrt{\frac{D}{k_1'(1+1/K_1)}} \quad (32)$$

は $K_1 \gg 1$ で μ_K ((27)式)に対応し、上述の“反応層の厚さ”に対応する。即ち $\mu_K \approx \mu_K'$ は平衡からのずれが $1/e$ になる距離にあたる。また

$$\tau'' = 1/l_1$$

は(14)式の反応の緩和時間(均一反応において平衡からのずれが $t=0$ におけるその値の $1/e$ になる時間)に対応し、この事は上述の Wiesner による μ_W の導出と比較すると興味深い。(31)式を用いると境界条件から $C = C_A + C_0$ として

$$\left(D \frac{\partial C_0}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{\sqrt{l_1 D}}{K} {}^0C \quad (33)$$

が得られ、これは $K_1 \gg 1$ で(32)式を考慮して(26)あるいは(24)式に対応する。

$D(\partial C_0/\partial x)_{x=0} = D(\partial C/\partial x)_{x=0}$ であるから、(33)式の境界条件で C についての Ilkovic の微分方程式、

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial C}{\partial x}$$

を解くと(20, 21)式の解が得られることになる。 φ の満足すべき微分方程式は(静止極の場合について書くと)(16)式から

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - l\varphi$$

で、(31)式が成立つには lt が充分大きくてこの式の左辺が右辺にくらべて無視される必要がある³⁰⁾。実際(31)式を用いる近似解から、

$$\left| \frac{\partial \varphi}{\partial t} / l\varphi \right| = \frac{1}{K_1^2} \left(1 - \frac{i_a}{i_l} \right) \quad (34a)$$

$$\sim \frac{1}{K_1 \sqrt{l_1 t}} \quad (34b)$$

であることが示され、 K_1 が大きい程この近似がよいことがわかる。このことはまた厳密解から(26)式が導かれるための条件でもある^{24, 30)}。反応層の意味を更に明瞭にするために $x = \alpha \mu_K'$ での濃度勾配を近似式(31)について求めると特に

$$x = \alpha \mu_K', \quad l_1 t / \alpha \gg K_1 \quad (35a)$$

が成立つと ($x' = x/\mu_K'$ として)

$$D \left(\frac{\partial C_0}{\partial x} + \frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=\alpha} = D \left(\frac{\partial C_0}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (35b)$$

$$D \left(\frac{\partial C_0}{\partial x} \right)_{x=\alpha} = D \left(\frac{\partial C_0}{\partial x} \right)_{x=0} \cdot \frac{K_1}{1+K_1} \left(\frac{1}{K_1} + e^{-\alpha} \right) \quad (35c)$$

$D \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=\alpha} = D \left(\frac{\partial C_0}{\partial x} \right)_{x=0} \frac{K_1}{1+K_1} (1 - e^{-\alpha})$
の関係が得られ、電極のごく近傍においては一種の定常状態が仮定され、反応電流に対応する化学反応はこの層内でおこり、 $K_1 \gg 1$, $x = \mu_K'$ とすると大体70%にあたる部分が反応層 ($0 < x < \mu_K$) でおこる反応にもとづくことが示される。電極界面近傍での濃度分布を第1図に示す。(図では μ を δ にくらべて大きく示し、また C_A の方は C_0 に対し縮少して示した、破線は(24 a, b, 27)式 of 取扱いに対する濃度分布の模型で、 $0 < x < \mu_K$ で C_A は一定、 C_0 は直線濃度勾配を仮定すると、 ${}^0C_0/\mu_K = {}^0C_A/K_1 \cdot \mu_K = k_1 \cdot \mu_K \cdot {}^0C_A/D = (*C_A - {}^0C_A)/\delta_N$ の関係にある。)

反応層の概念を最初に導入したのは A. Eucken である³⁹⁾。彼はこれと Nernst の拡散層の概念とから定常電解における先行反応による反応電流の理論式を導き、銀のシアン錯イオン

第1図 酸化体の濃度分布

δ_N : Nernst の拡散層の厚さ, μ_K : 反応層の厚さ

の定常電解電流に対してその理論を適用した。この考え方は Vetter 等¹⁰⁾により更に一般的な場合にまで拡張された。Eucken は電極界面に拡散層にくらべてはるかにうすい厚さ μ_E の反応層 (Reaktionsraum) を考え、反応電流に対応する反応はこの層内でおこるとし、 $0 \leq x < \mu_E$ における (16) の微分方程式の定常状態 ($\partial C/\partial t = 0$) における解を次の条件で求めた。

$$x = \mu_E;$$

$$D \frac{dC_A}{dx} = D \left(\frac{dC_O}{dx} \right)_{x=0}, D \frac{dC_O}{dx} = 0 \quad (36a)$$

$$x = 0;$$

$$D \frac{dC_A}{dx} = 0, \quad (36b)$$

$$0 < x < \mu_E;$$

$$C_A = {}^0C_A = \text{const.} \quad (36c)$$

$$x \geq \mu_E;$$

$$C_A - K_1 C_O = 0 \quad (36d)$$

これから反応層内の C_O の濃度勾配を求めると ${}^0C_O = 0$ として結局 $K_1 \gg 1$ に対応して

$$D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} = k_1 \cdot \sqrt{\frac{D}{k_1}} C_A = D \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=\mu_E} \quad (37)$$

が得られ、(24a, b)あるいは (26)式に対応する。この事情は (30~35) 式と (36) 式の条件との明瞭な対応から容易に理解される。Eucken の μ_E は μ_K 等よりも幾分大きいことになるが、他の電解機構 (後述) の場合を含めて、このよ

うにして導かれる (37)式に対応する式は $K_1 \gg 1$ に相当する条件を仮定すると Kontecky の方法による近似解に一致し、更にこの方法は電流電圧曲線の場合にも適用出来る事が示される³⁴⁾。

(29) 式の説明で μk_1 を界面での反応速度定数と呼んだが、これは (24) 式を形式的に表現したもので、上述したように電流値を規定するものはあくまで $x=0$ における Ox の濃度勾配であり、 μk_1 は等価的な界面速度定数である。反応電流値に対応する反応は大部分反応層内でおこるから、問題になる速度定数は界面の近傍でのそれである。したがって μ があまり小さいとこの反応は電極界面にある強い電場の影響をうけていることになり、溶液内の速度定数と少し意味が異なることになる^{18,42)} この意味の限度としてたとえば $10^{-7} \text{cm} < \mu$ とすると、 k_1' は 10^8sec^{-1} 程度以下と云うことになる。

3. 曲率の影響

電極の曲率の影響は次のようにして半定量的に説明される³⁴⁾。(29) 式による $\lambda_i \sqrt{\tau}$ の物理的意味から、(12)式による球の補正を考慮に入れた拡散速度定数 $\kappa \sim \sqrt{D(1+A \cdot D^{1/2} \cdot m^{-1/3})}$ $\tau^{1/6})/\sqrt{\tau}$ を用いると、

$$\lambda_i'' = \frac{\sqrt{I_1}}{K_1} \left(\frac{1}{1+A \cdot D^{1/2} m^{-1/3} \tau^{1/6}} \right) \quad (21'')$$

が得られる。即ち実測される i_i/i_a から求めた i_i は球補正を行わないと幾分小さく見積られることになる。Koutecky 等の計算によると⁴³⁾

$$\frac{i_i}{i_a'} = \frac{1}{1+1.12(\lambda_i \sqrt{\tau})^{-1} - z \cdot H(\lambda_i \sqrt{\tau})} \quad (22)$$

$$z = 50.4 D^{1/2} m^{-1/3} \tau^{1/6}$$

であたえられる。ここで i_a' は (12)式による。函数 $H(\lambda_i \sqrt{\tau})$ は数表にしてあたえられているが、その意味は (20) 式に (21'') を代入した式から z が小さい場合近似的に

$$\frac{i_i}{i_a'} = \frac{1}{1+1.12(\lambda_i \sqrt{\tau})^{-1}} \quad (22')$$

$$AD^{1/2} m^{-1/3} \tau^{1/6} \frac{1.12(\lambda_i \sqrt{\tau})^{-1}}{(1+1.12(\lambda_i \sqrt{\tau})^{-1})^2} \quad (22'')$$

を得ることから明瞭である。実際 $H(\lambda_i \sqrt{\tau})$ は i_i/i_a が 0.6 附近で極大をとる函数で、(22'') は

H の挙動をほぼ定量的によく示している。(この場合 A は 40 に近い定数である)。

Phenyglyoxylic acid の i_i/i_a が水銀の流出速度によつて変化することはすでに Hanus²⁹⁾ によつて見出されている。 i_i/i_a が小さくなれば球補正は無視しうる。更に厳密な意味では、特に i_i/i_a が 1 に近い場合、稀薄効果等⁸⁾ の考慮も必要であろう。

4. 反応電流の挙動

反応電流と拡散電流との区別法として普通限界電流の温度効果、及び水銀溜の高さを変えることによる変化が用いられる。

(i) 温度効果 限界拡散電流の温度効果はよく知られているように常温附近で 1~2% である。この温度効果は主として拡散係数の温度効果にもとづくもので、

$$\frac{1}{i_a} \cdot \frac{di_a}{dT} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{dD}{DdT} - \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{dT} \right) \quad (23)$$

ここで η は水銀の粘度である。拡散係数の温度効果は一般によく近似で

$$D = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$$

で示される⁴⁴⁾。水銀の粘度についても同様の関係が認められ、 $E_\eta \sim 0.6$ Kcal 程度である。したがつて

$$\frac{d \ln i_a}{d(1/T)} = -\frac{1}{2R}(E_D - E_\eta) \quad (23')$$

E_D は数 Kcal 程度の大きさである。(2) 式で $\lambda_i \sqrt{\tau}$ が充分小さい場合を考え、この時の電流を i_k で示すと

$$i_k \simeq \frac{i_a}{1.23} \cdot \lambda_i \sqrt{\tau} \quad (24)$$

となり (29 式脚註参照)。

$$\frac{1}{i_k} \frac{di_k}{dT} \simeq \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{dD}{dT} + \frac{1}{\lambda_i} \cdot \frac{d\lambda_i}{dT} \quad (25)$$

もしくは

$$\frac{d \ln i_k}{d(1/T)} \simeq -\frac{1}{2R}(E_D + 2E_\lambda) \quad (25')$$

を得る。以上の関係から $E_\lambda > 0$ であれば (そしてこのことは一般に期待される) 反応電流の温度効果は拡散電流のそれより大きく、この関係は一般にみとめられている事実である。 i_i の

温度効果は (23) 式と (25) 式の間であり、温度と共に $\lambda_i \sqrt{\tau}$ が変化するため高温では (23) に低温では (25) に近づく、この関係及び (23') 式の関係は永田等⁴⁵⁾ の Isnicotinic acid の実験値について認められた³⁴⁾。(25') の関係は小野等によつて Alloxan その他の共軛 Tricarbo-nyl 化合物について認められている⁴⁶⁾。

(ii) 滴下時間による変化 限界電流が反応電流の性質をもっているかどうかを確かめる最も基本的な方法は、この滴下時間による方法である。これはポーラログラフ法が時間的に変化する電解電流、非定常電流を取扱っていることによる。したがつて電流-時間曲線を観測する方が、この検討法よりもより本質的な方法であるが、高い再現性をもつ滴下電極を介してこの時間的な変化は平均電流の滴下時間による変化におきかえられる。限界拡散電流で云えば、電流密度 $\sim t^{-1/2}$ 、一滴間の電流 $\sim t^{1/6}$ 、平均電流 $\sim \tau^{1/6}$ の関係がある。

衆知のように滴下時間 τ を変化さすには同一の毛細管で水銀溜の高さ H をかえておこない。

$$m = m_0 \cdot H \quad (26a)$$

$$\tau = \tau_0 / H \quad (26b)$$

の関係を利用する。波高と $\sqrt{H}$ の関係は (26) 式を用いて、(12), (20), (21'') 式等からえられその傾斜は次の式であたえられる。

$$\frac{1}{i_a} \cdot \frac{di_a}{d\sqrt{H}} = \frac{1}{\sqrt{H}} \cdot \frac{1}{(1+\alpha)} \quad (27a)$$

$$\frac{1}{i_i} \cdot \frac{di_i}{d\sqrt{H}} = \frac{1}{\sqrt{H}} \cdot \frac{1}{(1+\alpha)} \cdot \frac{1}{1+1.12(\lambda_i''\sqrt{\tau})^{-1}} \quad (27b)$$

ここで α は球補正係数 $A\sqrt{D}m^{-1/3}\tau^{1/6}$ である。(即ち $i \sim \sqrt{H}$ 曲線の傾斜の度合は i_i の場合 i_a に比し小さくなる)。実際上は $\sqrt{H}$ をそれ程大きく変化さすのでないから、 α はほぼ定数とみなし得て普通 0.05 程度の値である。(27b) 式を用いると $n, *C, \sqrt{D}$ 等が確実にわかつていなくても λ_i を求めることが出来る。球補正を行うには $\sqrt{D}$ の大体の値で充分である。(27) の関係は無機イオンの i_a や Citrinin⁴⁷⁾ の i_a 及び i_i について認められた³⁴⁾。なおこの

種の検討を行うには (26) 式の関係を確認しておく方が安全である。一般に (26a) はよく成立するが、(26b) は毛細管によつてはあまりよく成立しない場合もあるようである。このような場合は i を $(mt)^{2/3}$ 等で割り、 $\sqrt{H}$ を $1/\sqrt{\tau}$ で置きかえると (27) 式は同様に成立する。反応電流が含まれているかどうかを検討するもつともすぐれた方法の一つは (20) 式から導かれる次式によるものである⁴⁸⁾。

$$\sqrt{\tau} i_i = -1.12 \cdot \frac{i_i}{\lambda_i} + \sqrt{\tau} i_a \quad (28a)$$

すなわち $\sqrt{\tau} i_i \sim i_i$ 曲線を描けば負の傾斜をもつた直線 ($\sqrt{\tau} i_a$ は (26) 式が成立つと H に関せず一定) が得られ、この傾斜から λ_i も求められる。拡散電流ならばこの曲線は i_i 軸に平行な線となる。これは i_a の検討に用いられている。

$$\frac{i_a}{\sqrt{H}} = \text{const.}; \sqrt{\tau} i_a = \text{const.} \quad (28b)$$

に対応する。(28a) 式はクロノポテンシオメトリにおける〔電流密度〕 $\times$ 〔遷移時間〕^{1/2} $\sim$ 電流密度曲線²⁾ に対応する。曲率の補正を考慮に入れても、 α はほぼ一定とみなしうから (28a,b) の関係は近似的に成立すると考えてよい。

$\lambda_i \sqrt{\tau}$ が非常に小さく、 $i_i/i_a \ll 1$ の場合の電流は

$$i_k = 1.23 i_a \cdot \lambda_i \sqrt{\tau} \quad (29)$$

となり*)、 i_k は $m^{2/3} \tau^{2/3}$ に比例し、 H に関せず一定である。この場合は i_a が実測か計算でわかつていないと λ_i は求められない。(20) 式から得られる

$$\frac{1}{i_i} = \frac{1}{i_a} + \frac{1}{i_a} \cdot \frac{1.12}{\lambda_i \sqrt{\tau}} \quad (30)$$

の関係³⁵⁾ は $i_a \sqrt{\tau} = \text{一定}$ の条件で直接 λ_i の性質を明らかにするのに用いられている。

(iii) 反応電流は拡散電流にくらべて表面活性剤の影響を強くうけ、波高が著しく低下する等の現象がいくつか見出されている^{95,96,95,46)}。このことはまた界面活性剤の電極反応に及ぼす影響の研究の立場からも注目されている⁹⁵⁻⁹⁷⁾。

*) (20) 式から求めると数値定数は 1.12 になるが、これは (20) 式が $i_i \sim 0.5 i_a$ 附近でもつとも近似が良いようにして求めた近似式であることによる。いまの場合は (29) 式の方が近似がよくこれは結局 (28') 式に対応する。

溶媒組成(水-アルコール)⁹⁸⁾ による大きな変化もみとめられている。

§ 5. 先行反応による反応電流の諸形式

いろいろの反応機構についてその理論式が導かれている。静止平面電極の場合はその厳密解が得られている例が多数ある^{24,49,50)} が、ここでは実際に適用されている滴の成長を考慮に入れた式、すなわち Ilkovic の微分方程式から出発して導かれた式について紹介する。この場合はいずれも前節 1 でのべた Koutecky の近似が用いられている。なお大多数の場合電流 $\sim$ 電圧曲線を含めて解があたえられている。以下酸化体の全濃度を C で、直接電子授受を行わない形を $A_1, A_2, A_3, \dots$ で示し、それぞれに対応する拡散係数及び濃度を $D_1, D_2, \dots$ 及び $C_1, C_2, \dots$ で示す。

この機構については $D_1 = D_o = D$ の場合については前節で詳細にのべた。Koutecky は更に $D_o \neq D_1$ にまで拡張して

$$\frac{i_i}{i_a} = \frac{1}{1 + 1.12 (\lambda_i \sqrt{\tau} M)^{-1}} \quad (31a)$$

$$i_a = 607 n \sqrt{\frac{D_o + K D_1}{1 + K}} m^{2/3} \tau^{1/6} \cdot C$$

$$M = \frac{1}{D_1} \sqrt{\frac{D_o}{D_1}} \cdot \frac{D_o + K D_1}{1 + K}$$

を導いている。 λ_i は (21) 式であたえられる。

$$\lambda_i = \frac{\sqrt{l_1}}{K_1} \sim \sqrt{\frac{k_1}{K_1}}, \quad K_1 \gg 1 \quad (31b)$$

この形式として最も多数研究されているのは有機一塩基酸の還元波についてである^{18,45,52,53)}。

充分緩衝された溶液で電解を行えば、酸の再結合反応は一次反応として取扱うことが出来、(I) の機構を適用出来る。この場合 $k_1 = k_r [H^+]$, $k_1' = k_a$, $K_1 = K_A / [H^+]$ でおきかえると (K_A は

酸の解離定数). $\lambda_i = \sqrt{k_a/K_A} \cdot [H^+]$ となり, i_i/i_a 曲線は解離曲線と同じ形になり $i_i/i_a = 0.5$ になるときの pH を pK' で示すと, (20)式を用いて, $\lambda_i/\tau = 1.12$ から,

$$pK' = pK_A + \frac{1}{2} \log k_a + \frac{1}{2} \log \tau - \log 1.12 \quad (32)$$

であたえられ, pK' は pK_A より一般に大きくなり, これから k_a , したがってまた k_r が求められる. $A^- \rightarrow AH$ の反応には $[H_3O^+]$ の外, 緩衝塩の酸, 水分子等による $[H^+]$ 附加反応を考慮に入れる必要があるが, この場合もこれらの Proton donor 及び acceptor の濃度が一定の条件下で実験を行えば, 同様に (I) の機構を仮定することが出来る²⁴⁾. 実験結果では緩衝塩濃度がある程度以上ならば, その濃度に関せず i_i は同一 pH ではほぼ一定であり^{29,64)} K. Wiesner 等⁵⁶⁾ の更に定量的な研究によると少くとも酸性側では一般に上にあげた H_3O^+ による再結合反応が非解離分子生成の主な反応としてよいと結論される. Anion と水和した Proton との再結合反応は Eigen 等その他によつて^{56,57)} 超音波吸収, Wien 効果, Fluorezenz 測定等を用いても研究されている. 彼等によるとこの反応は Schwab の機構^{58,29)}

で進み, 第一段階が律速反応であつて, k_r は Debye の式⁵⁹⁾ で説明され, 分子種によつて大きく変化せず, 水溶液中では $10^{10} \sim 10^{11}$ liter $\cdot$ mol $^{-1} \cdot$ sec $^{-1}$ 程度の値をとると云われている. 反応電流から求めた値に依つての同種の考察は, Rüetschi⁵⁴⁾, Delahay^{51,60)} 等によつて行われ, 緩衝塩の酸の影響や電場の影響について論ぜられている. 実測値は文献¹⁸⁾ にまとめられている. Wiesner⁵⁶⁾ 等は Proton donor について解離定数と速度定数との間に Brönsted の関係を見とめている. 小野等^{62,63)} は例えば α -keto酸の場合, 酸の解離反応の外にカルボニル基の水和一脱水反応を同時に考慮に入れる必要を指摘し, 実測値についての再検討の必要を強調している (機構(VI)参照). 無機化合物の例としてはヨード酸, ブローム酸がある⁶⁰⁾.

一塩基酸の再結合反応速度測定への応用のもう一つの例は, 直接 Proton の補給速度を反応電流として取出す方法である. Rüetschi 等^{48,64)} は Azoben の還元波高が

にもとづく Proton の補給反応速度によつて規定される事実を利用して上の反応の速度定数を求めた. Stackelberg 等²¹⁾ は Amin 類の存在による接解水素還元波の波高が同様 (34) 式で規定されることを利用して, その速度定数を求めている. Proton 自身の還元波を利用した例もある⁶⁵⁾ これ等の方法は対象となる酸自体が還元されない場合にも適用される点, また小野⁶³⁾ の指摘からも除かれる点等からみて興味深い. これ等の方法による実測値と Eigen 等による値⁵⁶⁾ との一致は満足すべきものである. なお (34) のように D_1 と D_0 とが著しく異なる ($D_0 \equiv D_H$, $D_1 \equiv D_{AH}$) とときは $[A^-]$ が一定の状態では (31a) 式を用いる必要がある. 第1表に醋酸の例を示す. 用いられた K_A によつて速度定数の比は異なる. 誤差は $\pm 10\%$ 程度⁵⁶⁾ あるいはそれ以上²⁰⁾ と思われる.

第一表 醋酸の速度定数

	$k_a(\text{sec}^{-1})$	$k_r(\text{liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$
Eigen, Schoen ⁵⁶⁾ (25°C)	$8 \cdot 10^5$	$4.5 \cdot 10^{10}$
Stackelberg 等 ²¹⁾	$5.4 \cdot 10^5$	$(3 \cdot 10^{10})$
Rnenschi ⁶⁴⁾ (20°C)	$2.1 \cdot 10^5$	$4.4 \cdot 10^{10}$

機構 (I) の適用例としてはアルデヒドのカルボニル基の脱水反応がある. Formaldehyde については詳細な研究が行われている⁶⁷⁻⁷¹⁾ 脱水型が還元波を示し,

その波高は脱水反応による反応電流を示す ($K_a = k_1'/k_1 \sim 10^4$ ではほぼ完全に水和している)⁶⁸⁾.

Borate の緩衝液中での脱水反応速度定数は

$$k_1 = k_0 + k_{\text{HBO}_3} [H_2BO_3^-] + k_{\text{OH}} [OH^-] \quad (36)$$

で示され (塩基触媒反応), Brdick 等は夫々に対し $k_0/K_1 = 1.5 \cdot 10^{-5}$, $k_{\text{OH}}/K_1 = 0.58$, $k_{\text{H}_2\text{BO}_3}/K_1$

$=13 \cdot 10^{-4}(\text{sec}^{-1})$ なる値をあたえている⁶⁹⁾。この問題は更に非緩衝溶液中にまで研究が進められている^{69,70)}が、(36)式の立場による厳密な理論式との一致はよくない⁷¹⁾。この不一致の点についての考察も進められたが⁷⁰⁾、機構に関してはなお疑問があるようである⁷²⁾。Acetaldehyde等についても反応電流の現象が認められている⁶⁸⁾。カーボニル基の還元波としてはまた α -keto 酸の強酸性側における反応電流^{62,63)}、共軛した Diketone 及び Triketone のそれ⁴⁰⁾等が報告されている。これと関連したものに Aldose の環型の開環反応、また重要な反応電流として金属イオンの錯塩等があるが、これらについては後述する。(I)に示した機構はもつとも簡単な場合であり、一般的には以下に述べるような機構から出発して検討するのが安全であろう。

2. 松田等²⁷⁾は Koutecky の近似法を一般化して

の場合各化学種の拡散係数が等しく D として一般的な計算法を示した。ここで A 及び B は共に electroinactive form である。それによると (19) の条件がみたされ、各反応について (31) 式の形が許されると仮定すれば、その限界電流は

$$\left. \begin{aligned} i_L &= i_u \cdot \frac{1}{1 + 1.12(\lambda_l \sqrt{\tau})^{-1}} \\ i_a &= 607n\sqrt{D} m^{2/3} \tau^{1/3} * C \end{aligned} \right\} (20)$$

即ち (20) 式であたえられる。 λ_l の一般形は非常に複雑である。以下比較的容易に求められ、また実用上も有用と思われる場合について二、三計算した結果について記す。

(i)

この場合 λ_l は次式であたえられる。

$$\frac{1}{\lambda_l} = \frac{K_1(1+K_2)}{(\sqrt{w_1} + \sqrt{w_2})} \left\{ 1 + \frac{1}{\sqrt{w_1 w_2}} (l_2 + \frac{K_2}{1+K_2} k_1) \right\} \quad (37)$$

$$w_1, w_2 = \frac{1}{2} [(l_1 + l_2) \pm \sqrt{(l_1 - l_2)^2 + 4k_1 k_2 K_2}]$$

$$l_n = k_n + k_n', \quad K_n = k_n' / k_n, \quad (n=1, 2)$$

ここで K_1, K_2 が共に 1 にくらべて大きいとすると、 λ_l は簡単になつて

$$\lambda_l = \frac{\sqrt{l_1} + \sqrt{l_2}}{K_1 K_2} \left\{ 1 - \frac{l_2 + k_1}{\sqrt{l_1 l_2}} \right\}^{-1} \quad K_1, K_2 \gg 1 \quad (37a)$$

更に

$$l_2 \gg l_1 : \lambda_l \sim \frac{\sqrt{k_1}}{K_1 K_2} \quad (37b)$$

$$l_1 \gg l_2 : \lambda_l \sim \frac{\sqrt{k_2'}}{K_2} \left(\sqrt{\frac{l_2}{l_1}} K_1 \ll 1 \right) \quad (37c)$$

(37b, 37c) 式の意味は $K_1, K_2 \gg 1$ の条件下で夫々 (1) あるいは (2) の反応が律速段階であると考えれば、(I) の機構による λ_l の表現 ((20) 式) から ($D_1 = D_2 = D_0$) 明瞭である。

(III) の機構についてはすでに Koutecky が $D_1 \neq D_2 \neq D_0$ の場合について解を与えている⁷³⁾。

(III) の機構は二塩基有機酸の反応電流について多数の適用例が見出されている。(Maleic, Citraconic, Fumaric^{73,74)}, Oxalic⁷⁵⁾, Phthalic, Monobenzyl phthalic⁷⁶⁾, Chinolinic, Cinchomeronic⁷⁷⁾ acids)。

(ii) 錯塩等の場合には更に多数の反応種を考慮に入れる必要があると思われる。その場合ある一つの反応が全化学反応に対して律速的であるとし、他の反応については部分平衡が成立つていると考える方法は実用上にも意味があると考えられる。たとえば

で $A_4 \rightleftharpoons A_3$ が律速的であるとする、その限界電流は (20) 式と

$$\lambda_l = \frac{\sqrt{k_4/K_f + k_4'/K_b}}{K_4 \cdot K_f / K_b} \quad (38)$$

$$K_f = (1 + K_5 + K_5 K_6 + K_5 K_6 K_7)$$

$$K_b = \left(1 + \frac{1}{K_3} + \frac{1}{K_3 \cdot K_2} + \frac{1}{K_3 \cdot K_2 \cdot K_1} \right) \quad (38b)$$

であたえられる。反応種が更に増加した時の K_f 及び K_b は (38b) 式から容易に類推されるで

あろう。反応種が少くなつた時は K_7 については順次 $K_7=0$, $K_6=0$ 等とおき, K_5 では順次 $1/K_1=0$, $1/K_2=0$ 等とおけばよい。(37b, c) は (38) の特別な場合として導かれる。(33) 式を仮定した場合も第一段階が律速反応であつて, Association した分子の量が $[AH]$ にくらべて充分小さいとおくと機構 (I) が適用出来ることが示される。

錯塩の反応電流についての報告も多い。(EDTA-錯塩^{85,81,79b}), シアン錯塩⁷⁸), NTA-錯塩^{79,79a}) グリシン錯塩⁸⁰)。

(iii)

Aldose 及び Ketose の反応電流は環型の糖がアルデヒド型になる反応によるものとして, Wiesner¹⁹) により最初にとりあげられた。De-lahay⁹¹) による研究もある。Los 等⁸²) は Glucose の反応電流を詳細に検討し, Aldehyd 型 (Ox) への補給は α -型 (A_1) と β -型 (B_1) とから補結されることを確め, 溶液内における Mutarotation も (V) の機構で進むとして, 上の $k_1 \sim k_2'$ の反応速度定数を求め, またその値が緩衝塩の濃度に対し一次関係にあることを見出した。その際彼等は前節 2 で述べた Wiesner の考えにしたがつて反応層の厚さとして

$$\mu = \sqrt{D/(k_1' + k_2')} \quad (39)$$

を用い, (28') 式を用いて $i_i/i_a \ll 1$ の場合

$$i_k = nF\bar{q} \cdot (k_1 \cdot \mu \cdot C_1 + k_2 \cdot \mu \cdot C_2) \quad (40)$$

を導いた。(V) の機構に対する理論式は (20) 式の λ_i に対して $K_1, K_2 \gg 1$ の場合

$$\lambda_i = \sqrt{k_1' + k_2'} \cdot \left\{ K_1 \left(1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} \frac{1}{K_1 + K_2} \right) + K_2 \left(1 + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \frac{1}{K_1 + K_2} \right) \right\}^{-1} \quad (41a)$$

となり, $k_1/k_2 \sim 1$ の場合に

$$\lambda_i = \sqrt{k_1' + k_2'} / (K_1 + K_2) \quad (41b)$$

が導かれ, $i_i/i_a \ll 1$ の場合 40 式 ($C_1/C_2 = K_1/K_2$, $C^* = C_1 + C_2$) に帰することが示される⁸⁴). (41b) 式はまた Eucken の方法によつて

も得られる⁸⁴). 最近 Paldus 等もこの問題を厳密に取扱つた⁸⁹). Glucose の反応電流については更に塚本⁸⁴) によつて詳細に検討されているが一般に (V) よりも更に複雑な機構が推量されるようである。

(38, 38b) 式をみれば, $K_4 \cdot K_5/K_6 \gg 1$ の場合に (41) 式に対応する式を A 及び B について (IV) の機構を考えた時にまで拡張することは容易である。(41) 式で K_1, K_2 に対し $K_4 \cdot K_5/K_6$ にあたる式を, k_1', k_2' に対して k_4'/K_6 にあたる式をそれぞれ入れればよい。

3. 前述 1 でもふれたように, 小野等⁶²) は特に有機化合物では一つの分子の内に反応電流を示す可能性のある基が二ヶある場合が多いことを指摘した。このような機構はたとえば

で示される。この機構に対する解も (19) の条件下で同様 (20) 式で解があたえられるが, λ_i の表式は非常に複雑になる⁸⁶). しかしたとえば

$$l_2 \gg l_1, l_3 \gg l_4$$

等の時は簡単になり,

$$\lambda_i = \frac{\sqrt{l_2' + l_4'}}{K} \quad (42)$$

$$\left. \begin{aligned} l_2' &= \frac{K_2}{1 + K_2} \cdot k_4 + \frac{1}{1 + K_2} \cdot k_1 \\ l_4' &= \frac{K_3}{1 + K_3} \cdot k_4' + \frac{1}{1 + K_3} \cdot k_1' \\ K &= l_2'/l_4' \end{aligned} \right\} \quad (42b)$$

であたえられる。

4. 二段階還元をうける化合物では次のような機構の考えられるものがある^{86,87}).

この場合の限界電流は同様にして (19) 式を仮定すれば

$$i_i = i_{a1} \left(1 + \frac{n_2}{n_1} \frac{1}{1 + 1.12(\lambda_i \sqrt{\tau})^{-1}} \right) \quad (43)$$

であたえられる⁸⁸). i_{a1} は $Ox_1 \rightarrow A_1$ による限界拡散電流で, λ_i は

$$\lambda_i = \frac{\sqrt{l_1}}{K_1} \quad (43b)$$

であたえられる。(43) 式は p-Nitrosphenol の還元波^{86,87,89)} について適用され, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHOH}$ の脱水反応速度定数として $k_1/K_1 = 95 + 0.01[\text{H}^+] \cdot 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ が得られた⁸⁸⁾. A_1 と Ox との間に (IV) の機構を考える場合も (38) 式と同様にして λ_i が求められる.

5.

Dimer が Monomer に変化する反応による反応電流である. λ_i が大きく, 平衡が A_1 の方向にたよっている ($K_1 \gg 1$) 場合については Kou-tecky 等の解がある⁹⁰⁾.

$$\begin{aligned} \lambda_i &= \lambda_a \cdot F(\lambda_i \sqrt{\tau}) \\ \lambda_i &= [k_1 / \sqrt{*C_1 \cdot K_1}]^{1/2} \end{aligned} \quad (44)$$

で示されるが $F(\lambda_i \sqrt{\tau})$ は表であたえられている. 反応層を用いる解についても考察されている. (VIII) の機構はアルカリ性溶液中での Dithionit の波で認められると云われている⁹⁰⁾.

§ 緩衝液について

反応電流の研究においてのみならず, ポーラログラフ法では緩衝塩溶液が広く用いられていることは衆知のことである. 溶液が充分緩衝されているとみなしうるための条件について, ここで, 少し実量的な考察をしてみたい.

充分に緩衝されていない溶液でのポーラログラフ波の挙動については Rüetschi 等^{34,91)} の詳しい検討があり, その特別の場合として, 酸の解離速度の測定への応用については先にのべた⁶⁴⁾. かんたんのためいまただ一種の一塩基性緩衝塩 (B^- , BH) 存在下の反応を考え,

の反応により水素イオンが消費されると考えよう. H^+ の補給が上の反応によつてのみ起ると考えると,

$$\begin{aligned} m \cdot \frac{D_0}{\delta_0} (*C_0 - {}^0C_0) &= \frac{D_{\text{BH}}}{\delta_{\text{BH}}} (C_{\text{BH}} - {}^0C_{\text{BH}}) \\ &= \frac{D_{\text{B}}}{\delta_{\text{B}}} ({}^0C_{\text{B}} - C_{\text{B}}) \end{aligned} \quad (46)$$

が成立つ. 先ず緩衝塩の再結合及び解離反応が充分速いと仮定すると, 界面での pH は

$${}^0\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{{}^0C_{\text{B}}}{C_{\text{BH}}} \quad (47)$$

であるから, 界面での緩衝塩の濃度変化 $\Delta C_{\text{B}} = C_{\text{BH}} - {}^0C_{\text{BH}} = {}^0C_{\text{B}} - *C_{\text{B}} (D_{\text{B}} = D_{\text{RH}} = D_0 \text{ とする})$ による pH の変化 ΔpH は

$$\Delta \text{pH} = \frac{1}{\beta} \cdot \Delta C_{\text{B}} = \frac{1}{\beta_{\text{M}}} \cdot \frac{\Delta C_{\text{B}}}{C} \quad (48)$$

であたえられる. ここで β は用いた緩衝液の緩衝能, β_{M} は分子緩衝能, $C = *C_{\text{B}} + C_{\text{BH}}$ で, β_{M} は次式であたえられる^{92,93)}.

$$\beta_{\text{M}} = \frac{2.30K[\text{H}^+]}{(K + [\text{H}^+])^2} \quad (49)$$

K は BH の解離定数, $[\text{H}^+]$ は水素イオン濃度である. (46) 式から $\Delta C_{\text{B}} = m \cdot \Delta C_0 = m(C_0 - {}^0C_0)$ であるから, (48) 式から

$$\Delta \text{pH} = \frac{1}{\beta_{\text{M}}} \cdot \frac{\Delta C_0}{C} \cdot m \quad (50)$$

したがつてたとえば限界拡散電流の範囲 ($\Delta C_0 = *C_0$) まで界面の ΔpH が 0.1 以下であるための条件は

$$\frac{*C_0}{C} < \frac{0.1}{m} \cdot \beta_{\text{M}} \quad (51)$$

であたえられる. 注意すべきは β_{M} は $[\text{H}^+] = K$ で最大 (0.575) 値をとり, pH が pK からずれると共に急激に減少することである. たとえば $\text{pH} = \text{pK} \pm 1$ で $m=2$ とすると $*C_0/C < 0.0096$ となる. β_{M} は各緩衝塩の種類によつてあたえられる⁹³⁾. (50) 式を一般化すると

$$\Delta \text{pH} = \frac{\Delta {}^0[\text{H}^+]}{{}^0[\text{H}^+]} = \frac{\Delta C_0}{\beta} \cdot m \quad (52)$$

$$\begin{aligned} \beta &= 2.30([\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \\ &\quad + [\beta_{\text{M}1} \cdot C_1 + \beta_{\text{M}2} \cdot C_2 + \dots]) \end{aligned} \quad (53)$$

を得る. ただし (52, 53) 式は各化学種とも D を同一とおいた. D が大きい緩衝塩程ポーラログラフ的な緩衝能は大きい. したがつて上の式では $[\text{H}^+]$ 及び $[\text{OH}^-]$ については少し小さめにしている.

BH 等の解離速度が問題になるとかなり複雑になるが、反応層の考え方をを用いて次のように見積ることが出来る⁹⁴⁾。今反応層の厚さを μ とおくと

$$= f_0 m \cdot \frac{D_0}{\delta_0} (^*C_0 - {}^0C_0) = \mu k_a {}^0C_{BH} - \mu k_r {}^0C_{B^*} [H^+]$$

であるから、

$$[H^+] = K_A \cdot \frac{{}^0C_{BH}}{{}^0C_B} \left(1 - \frac{f_0}{\mu \cdot k_a \cdot {}^0C_{BH}} \right) \quad (54)$$

を得る。 $K {}^0C_{BH} / {}^0C_B$ は上で考察した水素イオン濃度に対応するから、右辺第2項分だけ更に $[H^+]$ は変化することになる。第2項が充分小さければ緩衝能力は (52, 53) 式であたえられる。第2項 $(\Delta[H^+]/[H^+])_k$ が1に近づくと

$$f_0 = \mu k_a {}^0C_{BH} \quad (55)$$

即ち BH の解離速度測定条件⁶⁴⁾ が導かれる。 μ は $\sqrt{D/\sqrt{k_a + k_r[{}^0C_B]}}$ の程度である。pH~pK で限界拡散電流の附近での第2項は(51)式から ${}^0C_{BH} \approx {}^*C_{BH} \approx \frac{1}{2} {}^*C$ であるから、

$$\left[\frac{\Delta[H^+]}{[H^+]} \right]_k \sim \frac{2 {}^*C_0}{{}^*C} \cdot \frac{m}{\sqrt{k_a \cdot \tau}} \quad (56)$$

となる。ここで近似的に $D_0/\delta_0 = \sqrt{D}/\sqrt{\tau}$ 、 $\mu = \sqrt{D}/\sqrt{k_a}$ とした。(51)から $m {}^*C_0/C \sim 0.01$ 程度であるから、第2項が無視されうするには $\sqrt{k_a \cdot \tau}$ が1程度より小さくなる必要がある。pK の小さいものでは一般にこの条件はみたされる(第1表参照)。pK の大きい例としては Borate で $k_a = 1.3 \cdot 10^3 \text{sec}^{-1}$ という値が得られている⁶⁵⁾。 k_r が $10^{11} \cdot \text{liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 程度⁶⁶⁾ とすると $pK < 11$ の緩衝塩で上の条件がみたされることになるが、pH=12 附近からは $[OH^-]$ による緩衝能が出て来る。以上のような大体的見積からいつて電流値に対応する $m {}^*C_0$ が *C に対して $\frac{1}{100}$ 程度ならば、 $pH = pK \pm 1$ の範囲の緩衝液でポーラログラフ的な緩衝能はほぼ満足される程度にあると云つてよさそうである。

〔附記〕 以上で先行反応には反応電流の紹介を終る。著者の努力が不足のため、引用すべき報告でなお落れているものも多く、また不適当な紹介や考察もあるかと思う。これらの点について御教示をいただければ非常に有難いと思つている。

文 献

- 1) 神原：電化 **21**, 392, 439 (1953)
- 2) P. Delahay : New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience Publ., New York (1954)
- 3) W. Hans : Z. Elektrochem. **59**, 623 (1955)
- 4) 館, 千田：化学の領域 **9**, 627 (1955)
- 5) 神原：本誌 **4**, 28 (1956), **5**, 85 (1957)
- 6) 高橋：本誌 **4**, 54 (1956)
- 7) 千田：本誌 **4**, 88 (1956)
- 8) M. von Stackelberg : 本誌 **6**, 14 (1958)
- 9) A. Sevcik : Collection **13**, 349 (1948)
- 10) 神原, 館：Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 135 (1952)
- 11) D. Ilkovic, Collection
- 12) 神原, 館：電化 **18**, 143, 189, 258 (1950)
- 13) 館, 千田：電化 **21**, 573 (1953)
- 14) 高橋, 館：ポーラログラフ討論会 1956-11月 (東京)
- 15) 麻田：学位論文 京大工学部 1958-3月, 岡田等, 電化東京大会 1958-4月
- 16) K. Wiesner : Z. Elektrochem., **49**, 164 (1943)
- 17) 杉野, 林：日化誌 **65**, 164 (1944)
- 18) R. Brdicka : Collection, **19**, SII (1954)
- 19) K. Wiesner : ibid., **12**, 64 (1947)
- 20) 杉野等：電解酸化還元, 電化便覧 P. 708 (1953)
- 21) M. von Stackelberg, W. Nürnberg : 本誌, **6**, 14 (1958)
- 22) 溝口：修士学位論文, 京都大学農学部 (1958-3月) M. von Stackelberg, 私信
- 23) V. Vojir : Collection, **18**, 629 (1953)
- 24) J. Koutecky, R. Brdicka : ibid., **12**, 337 (1947)
- 25) 永田：本誌 **5**, 8 (1957)
- 26) H. Gerischer : Angew. Chem., **68**, 20 (1956)
- 27) 松田, 綾部：Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 134 (1956), ポーラログラフ討論会 1957-10月 (京都), 1958-9月 (仙台)
- 28) 宇永：本誌 **4**, 19 (1956)
- 29) V. Hanus : Proceeding 1. Intern. Congress (1951) p. 811.
- 30) J. Koutecky : Collection, **18**, 597 (1953)
- 31) J. Cizek, J. Koutecky : ibid., **20**, 930 (1955)
- 32) 松田, 綾部：Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 422 (1955)
- 33) K. Wiesner : Anal. Chem. **27**, 1712 (1955)

- 34) 千田, 館 : ポーラログラフ討論会 1956-11月 (東京)
- 35) 田中, 玉虫, 児玉 : Z. physik. Chem. N.F., **14**, 10 (1958)
田中, 大岩, 児玉 : Anal. Chem., **28**, 1555 (1956)
- 36) R. Brdicka, K. Wisner : Collection **12**, 138 (1947)
- 37) K. Wiesner : Chem. listy, **41**, 6 (1947)
- 38) W. Jost : Diffusion, Academic Press, New York (1952)
- 39) A. Eucken : Z. physik. Chem., **64**, 564 (1908)
- 40) H. Gerischer, R.J. Vetter : Z. physik. Chem. **197**, 92 (1951) ; K.J. Vetter, : Z. Elektrochem., **56**, 931 (1952)
- 41) K.-H. Henke, W. Hans : Z. Elektrochem. **57**, 591 (1953)
- 42) D.M.H. Kern : J.A.C.S., **75**, 2473 (1953)
- 43) J. Koutecky, J. Cizek : Collection, **21**, 836 (1956)
- 44) Glasstone, Laidler and Eyring : The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York (1941)
- 45) 永田, 館 : Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 290 (1954)
- 46) 小野, 高木, 和佐 : Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 356 (1958)
- 47) 館, 永田, 十河 : 農化誌 **29**, 541 (1955)
- 48) P. Rüetschi : Z. physik. Chem. N.F., **5**, 323 (1955)
- 49) J. Koutecky : Proceedings 1. Intern. Congress (1951) Part 1. p. 826
- 50) J. Koutecky : Collection, **18**, 183 (1953)
- 51) J. Koutecky, : ibid., **19**, 857 (1954)
- 52) H.H.G. Jellinek, J.R. Orwin : J. Phys. Chem., **58**, 168 (1954)
- 53) W. Hans, K.-H. Henke, : Z. Elektrochem., **57**, 595 (1953)
- 54) P. Rüetschi, G. Trümpler : Helv. Chim. Acta, **35**, 1957 (1952)
- 55) K. Wiesner, M. Wheatley, J.M. Los : J.A.C.S. **76**, 4858 (1954)
- 56) M. Eigen : Z. physik. Chem. N.F., **1**, 176 (1954)
M. Eigen, J. Schoen : ibid., **3**, 126 (1955)
- 57) A. Weller : ibid., **3**, 238 (1955)
- 58) G.M. Schwab : Z. physik. Chem., **A183**, 250 (1939)
- 59) P. Debye : Trans. electrochem. Soc., **82**, 265 (1942)
- 60) P. Delahay, T.J. Adams : J.A.C.S. **74**, 1437 (1952)
- 61) P. Delahay, W. Vielstich : Technical Report 22, (1955)
- 62) 小野 : 生化学とポーラログラフ p. VIII-9 (1956)
- 63) 小野, 高木, 和佐 : 日化第9年会 (1956)
- 64) P. Rüetschi, W. Vielstich : Z. physik. Chem., N.F., **4**, 124 (1955)
- 65) J.Kuta : Collection, **22**, 1411 (1957)
- 66) V. Cermak : ibid., **21**, 1344 (1956)
- 67) K. Vesely, R. Brdicka : ibid., **12**, 313 (1947)
- 68) R. Bieber, G. Trümpler : Helv. Chim. Acta, **30**, 706, 2000 (1947) ; **31**, 5 (1948)
- 69) R. Brdicka : Collection, **20**, 387 (1955)
- 70) R. Brdicka : Z. Elektrochem., **59**, 787 (1955)
- 71) J. Koutecky : Collection, **21**, 652 (1956)
- 72) 高木 : 私信
- 73) J. Koutecky : Collection, **19**, 1093 (1954)
- 74) V. Hanus, R. Brdicka, : Chem. listy, **44**, 291 (1950) ; Chimia, **1**, 28 (1951)
- 75) J. Kuta : Collection, **21**, 697 (1956)
- 76) A. Ryvolova, V. Hanus : ibid., **21**, 853 (1956)
- 77) J. Volke : ibid., **22**, 1777 (1957)
- 78) J. Koryta : Z. Elektrochem., **61**, 423 (1957)
- 79) J. Koryta : Proceedings 1. Intern. Congress (1951) Part 1, p. 798
- 79a) R.W. Schmid, C.N. Reilley : J.A.C.S., **80**, 2101 (1958)
- 79b) J. Koryta, I. Kössler : Collection, **15**, 241 (1950)
- 80) M. Kopanica, J. Dolezal, : Collection, **23**, 50 (1958)
- 81) P. Delahay, J.E. Strasner : J.A.C.S., **74**, 893 (1952)
- 82) J.M. Los, K. Wiesner : ibid., **74**, 6346 (1952)
J.M. Los, L.B. Simpson, K. Wiesner : ibid., **78**, 1564 (1957)
- 83) J. Paldus, J. Koutecky : Collection, **23**, 376 (1958)
- 84) 塚本 : ポーラログラフ討論会 1957-10月 (京都)
- 85) 著者等 : 未発表
- 86) 鈴木 : 電化誌 **22**, 112 (1954)
- 87) 鈴木 : Memoirs College Agriculture, Kyoto Univ. No. 67 (1954)

- 88) 千田, 舘 : 電化東京大会 (1958-4 月)
- 89) L. Holleck, R. Schindler : Z. Elektrochem., **60**, 1138 (1956)
- 90) J. Koutecky, V. Hanus : Collection, **20**, 124 (1955)
- 91) P. Rüetschi, G. Trümpfer : Helv. Chim. Acta, **35**, 1021, 1486 (1952)
- 92) 石川 : 酸塩基の理論, 産業図書 (1950)
- 93) R.G. Bates : Electrometric pH Determination, John Wiley & Sons. New York (1954)
- 94) P. Delahay : J.A.C.S., **74**, 3497 (1952)
- 95) J. Heyrovsky, M. Matyas : Collection, **16**, 455 (1951)
- 96) J. Heyrovsky : ibid., **19**, SII, 58 (1954)
- 97) R.W. Schmid, C.W. Reilley : J.A.C.S., **80**, 2087 (1958)
- 98) K. Schwab : Z. Elektrochem., **61**, 484 (1957)

新刊紹介

Modern Electroanalytical Methods, Ed. G. Charot, Elsevier Publ. Co., Amsterdam (1956) 182 pp.

昨年 7 月 23, 24 日 Paris にて G. Charlot 教授のお世話で開かれました「分析の新しい電気化学的方法のシンポジウム」における報告集が, Anal. Chim. Acta **18** (1958) No. 1-2 として発刊されましたが, 別に単行本としても上記書店から発売されています。(約 1300 円)。内容は下記の通りです。

CONTENTS

T.P. Hoar, Adress

I.M. Kolthoff, Introduction

- H.A. Laitinen and H.C. Gaur*, Chronopotentiometry in fused lithium chloride-potassium chloride.
H.L. Kies, Ampérométrie avec deux électrodes indicatrices.
R. Gauguin, Potentiométrie à intensité constante.
A. Peter et J.-Coursier, Courbes intensité-potentiel dans les échangeurs d'ions.
F. Cuta, Coulometric determinations.
R.D. Weaver and G.C. Whitnack, The millicoulometric method for n-values.
P.S. Tutundzic, Coulometrie und das Coulomb als universelle Urtitersubstanz.
P. Delahay and I. Trachtenberg, Adsorption kinetics and electrode processes.
D.I. Love, New techniques in radiochemical determinations using polarographic methods.
G. Mamantov, P. Papoff and P. Delahay, Anodic stripping voltammetry with mercury electrode. Potential-step and current-step methods.
I.M. Kolthoff and Y. Okinaka, Factors to be considered in quantitative polarography with the rotated dropping mercury electrode.
N. Tanaka, T. Koizumi, T. Murayama, M. Kosama, and Y. Sakuma, The use of the rotated dropping mercury electrode in polarographic analyses and amperometric titrations of micromolar solution.
W. Kemula et Z. Kublik, Application de la goutte pendante de mercure à la détermination de minimes quantités de différents ions.
M. Ishibashi and T. Fujinaga, Current scanning polarography at the dropping mercury electrode.
G.C. Barker, Square wave polarography and some related techniques.
R. Kalvoda, Oszillographische Mikroanalyse.
H. Berg und K.H. König, Polarographische Untersuchungen cytotatischer Chinonderivate.
R. Pleticha, Polarographie und Oszillographie des Vitamins B₁ vom analytischen Standpunkt.
F. Oehme, Anwendungsmöglichkeiten der Hochfrequenzmesstechnik in der analytischen Chemie.
Y. Conseiller et J. Courteix, Titrimètre haute fréquence.
 Utilisation pour les titrages en milieu anhydre.
V.S. Griffiths, Newer methods of determining electrolytic conductivity.
A. Schleicher, Neue Theorie der Elektrolyse und der Redoxydationen,