

高周波ポーラログラフ法に関する研究 : VII. 亜鉛 (II)の高周波ポーラログラフ波

松本, 清
九州大学農学部食品分析学教室

箴島, 豊
九州大学農学部食品分析学教室

<https://doi.org/10.15017/23210>

出版情報 : 九州大学農学部学藝雑誌. 30 (4), pp.143-148, 1976-03. 九州大学農学部
バージョン :
権利関係 :

高周波ポーラログラフ法に関する研究

VII. 亜鉛(II)の高周波ポーラログラフ波

松 本 清・箴 島 豊

九州大学農学部食品分析学教室

(1975年10月8日受理)

Study on High-Frequency Polarography

VII. On the High-Frequency Polarographic Wave of Zinc (II)

KIYOSHI MATSUMOTO and YUTAKA OSAJIMA

Laboratory of Food Analysis, Faculty of Agriculture,
Kyushu University, Fukuoka

1 緒 言

$Zn^{2+}/Zn(Hg)$ 交換反応の機構は古くから多くの研究者の課題であり、中間体としての一価亜鉛イオンの存在は数多くの成書の中で理論的に仮定されているが、未だ実験的確認は得られていない。Heyrovsky (1947) は亜鉛(II)の電極反応の不可逆性を説明するために、オッシロポーラログラフ法による研究を行い、 Zn^{+} 中間体が存在することを推定した。それ以来、今日まで多くの研究者(今井, 1959; Kambara and Kunimatsu, 1964; Dirkse and Hampson, 1972) によつて可能なアプローチが行われている。

一方、Kambara and Watarai (1966) はハロゲンイオンを含む溶液中での亜鉛(II)の反応速度がハロゲンイオン種によつて顕著な差異を有することから、これらを電解系として高周波ポーラログラフ法の温度係数を解析している。しかしながら、彼らは Zn^{2+} の高周波ポーラログラムの複合波性について何ら考慮しておらず、第1波相当部分のみによる解析を行っている。著者ら(箴島・松本, 1973; 箴島ら, 1973) は亜鉛(II)の高周波ポーラログラムが多くの支持電解質中で第1波と第2波との複合波と考えられる波を与えることを見出し、この第2波が脱気によつても消滅しないことから、第1波、第2波とも $Zn^{2+}/Zn(Hg)$ 反応に関与すると推定した。

本報告においては、過塩素酸ナトリウムを支持電解質とする諸条件下における亜鉛(II)の高周波ポーラ

ログラムについて、第1波と第2波との関係を検討し、その波形変化を追究することによつて Zn^{+} の存在を支持するポーラログラムを得た。さらに、水銀滴下電極および Zn^{2+} と相互に作用するハロゲンイオン、チオシアン酸イオンが共存する場合の亜鉛(II)のポーラログラムについて検討を加えた。

2 装置および試薬

2.1 装置

ポーラログラフ: 柳本製高周波ポーラログラフPF-501型を使用した。

温度調節装置: 早川電機製電子冷熱装置TEB-10型を使用した。

滴下極: 柳本製B型毛細管。 $m=0.60\text{ mg/sec}$ (0 V, 水銀だめ内圧 0.4 kg/cm^2 , 1 M 塩化カリウム中)。

2.2 試薬

水: 脱イオン水を3回蒸留して用いた。

除酸素用窒素ガス: ガスクロマトグラフ用高純度ガスを精製して用いた。

過塩素酸ナトリウム: 市販特級品を上記精製水で2回再結晶して用いた。

他の試薬はすべて市販特級品を用いた。

2.3 測定条件

Span voltage: 2.0 V.

Gate: I, 2~7; II, 3~7.

水銀滴下: 強制滴下方式により3秒間隔とした。

高周波重畳時間: 滴下2秒後より3秒までの1秒間

とした。

温度：特記しないかぎり $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ とした。

電極間距離： 10 ± 1 mm とした。

なお、本報告における電位はいずれも水銀池対極の値を示した。

3 波高の表示法

亜鉛(Ⅱ)の高周波ポーラログラムは他の無機金属イオンの波形と異なり、第1波と第2波との複合波と考えられるため、その波形および波高を表示するには新たな表示法が必要である。Fig. 1 に多数の支持電解質中で得られる一般的な波形の模式図と本報告で用いる波高表示法を示す。なお、 $i_{total} = i_1 + i_2 + i_4$ と定義した。

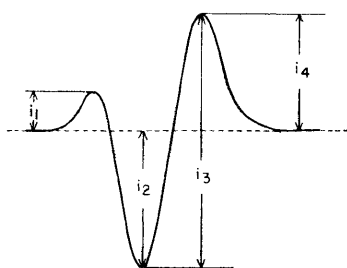


Fig. 1. Typical wave shape of Zn^{2+} .

4 結果および考察

4.1 過塩素酸ナトリウム支持電解質中における挙動

4.1.1 測定上の問題点

諸種の条件下における波形を追究するに当たり、時間経過による波形変化は測定技術上重要な問題である。従つて、支持電解質(1M 過塩素酸ナトリウム)を10分間脱気した後、亜鉛(Ⅱ)を加え、さらに1分間脱気した後測定を開始し、約1時間後まで時間経過による波形変化を追究した。この間、6回測定を行ったが、各測定に先立つて1分間脱気した。結果をFig. 2に示す。図から明らかなように測定開始から15分後まではさほど波形変化は認められないが、25分後になると波形は大きく崩れブロードな波形を与える。しかしながら、さらに時間をかけると、40分後では波形の回復現象がみられ、50分後にはほぼ元の波形に回復する。石橋ら(1961)は直流ポーラログラフ法で1M 塩化カリウム中のカドミウムの電流-電圧曲線を繰り返し記録した際、還元波の波形が次第に変化することを観察し、この現象を陽極溶出による水銀池表面での水銀イオン濃度の増加と、金属の還元によりアマルガム化された陰極滴水銀の混合とで説明している。本実験における波形変化もこれらの効果によるものと推定される。高周波ポーラログラムが電極過程の速度論的な諸量によつて微妙に変化することを考慮すると、波形変化を追究するに当つては純粋な電極過程以外の因子を除くため、少なくとも10分以内に測定

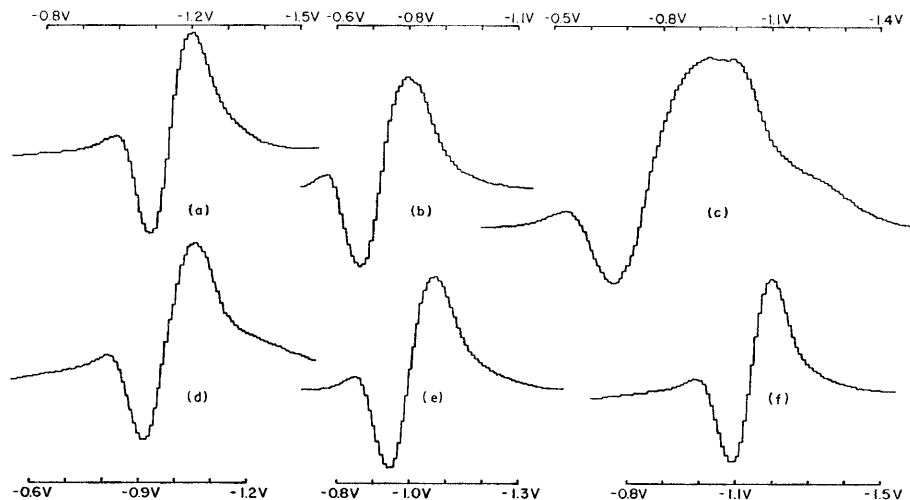


Fig. 2. Time dependence of H. F. polarogram of Zn^{2+} in 1 M sodium perchlorate solution. (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 25 min, (d) 35 min, (e) 40 min, (f) 50 min.

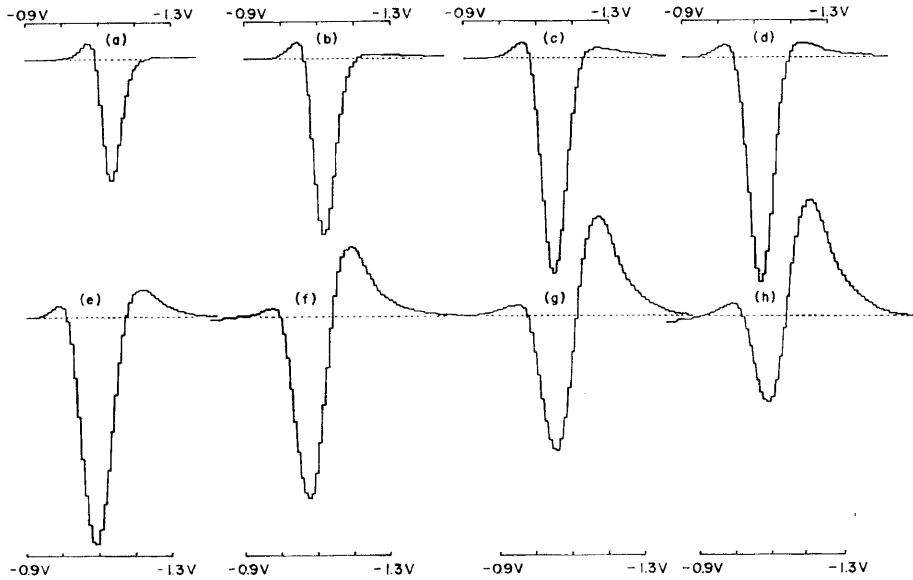


Fig. 3. Effect of electrolyte concentration on the shape of Zn^{2+} wave. $NaClO_4$ concn.: (a) 0.10 M, (b) 0.15 M, (c) 0.20 M, (d) 0.25 M, (e) 0.35 M, (f) 0.50 M, (g) 0.70 M, (h) 1.00 M. Frequency: 500 kHz, Induced H. F. amplitude: 4.0 V, Potential: V vs. Hg pool.

を終了することが望ましい。従つて、本報告におけるポーラログラフ測定はすべて1分後に記録を開始し、少なくとも10分以内に終了するよう配慮した。

4.1.2 支持電解質濃度による波形の変化

過塩素酸塩中の Zn^{2+} の高周波ポーラログラムは、電解質濃度の増大に伴つて、見かけ上第1波のみの単一波と解釈される波形から、明らかに第1波と第2波とからなる複合波と考えられる波形へと変化する。Fig. 3 に支持電解質濃度による波形変化を示す。また、さきに表示した波高測定法 (Fig. 1) を用いて各電解質濃度に対する各頂点での波高変化をプロットして Fig. 4 を得た。図からわかるように、 i_1 は電解質濃度の増大に伴つて次第に減少し、逆に i_4 は漸次増大し、 i_1 と i_4 はほぼ 0.25 M で交わる。また、 i_2, i_3 は一旦直線的に増大し、ある濃度を越えると逆に直線的に漸減する。これらの両直線部を延長すると i_2, i_3, i_{total} はともに 0.2~0.25 M 付近で交わる。以上の結果より、支持電解質濃度 0.2~0.25 M 付近で電極過程が変化すると考えられる。すなわち、0.2 M 以下の電極過程は単純で速やかに進行すると考えられるが、0.25 M 以上になると第2波の影響が強まることから、複雑な電極過程が関与すると考えられる。

Hush and Blackledge (1963) は $Zn^{2+}/Zn(Hg)$ 交換反応を研究し、過塩素酸ナトリウムのイオン強度

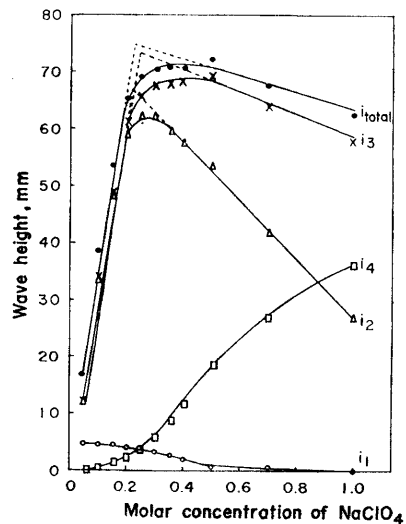
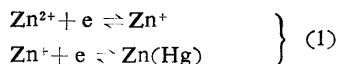


Fig. 4. Effect of electrolyte concentration on the wave height of Zn^{2+} . Zn^{2+} concn.: $2 \times 10^{-5} M$, Supporting electrolyte: $NaClO_4$, Recorder sensitivity: $0.1 \mu A/mm$, Amplifier sensitivity: 1/5, Frequency: 500 kHz, Induced H. F. amplitude: 4.0 V.

0.1~0.4 範囲で見かけの反応速度定数 (k) および移動係数 (α) がイオン強度の増大に伴つて急激に減少し、以後イオン強度 $\mu = 1.2$ 付近まで漸減、 $\mu > 1.2$

ではほぼ一定という結果を得た。従つて彼らは $\mu < 1$ の場合、 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{Hg})$ 反応の最も受け入れ易い機構として、



の連続段階機構を推している。一方、Bauer and Goodwin (1961) は亜鉛 (II) の交流ポーラログラフ波が溶液中の過塩素酸ナトリウム濃度の増大に伴つて減少することを観察し、この効果は二重層構造の変化に起因すると示唆し、この二重層構造の主効果は速度制限の効果であると述べている。また、Timmerら (1967) は理論的考察から中間体として Zn^+ の存在を支持しているにもかかわらず、第2段階として $\text{Zn}^+ + e \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{Hg})$ の反応は考えておらず、 Zn^+ の運命として $2\text{Zn}^+ \rightarrow \text{Zn} + \text{Zn}^{2+}$ というディスミューテーションを提出している。しかしながら、このディスミューテーションの速度定数は非常に大きく、 Zn^+ が存在しているとしても実験的に検出するのは困難であろうと述べている。

本実験の結果から判断すると、 25°C では 0.2 M 付近までは反応が速いため見かけ上単純な $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{Hg})$ の反応が起こり、 0.25 M 以上になると式 (1) の連続過程へと移行するが、 0.4 M 付近までは未だ第1段階の電極過程が支配的であり波形を決定しているのに対し、 1.0 M になると第2段階が影響を強め、第1段階と第2段階の波形への影響力はほぼ同程度になると考えられる。

亜鉛濃度による波形変化を検討した結果、過塩素酸ナトリウム濃度 $0.2, 0.5, 1.0\text{ M}$ の各場合とも波形はほとんど変化せず、亜鉛濃度 ($0.5 \sim 4.0 \times 10^{-5}\text{ M}$)

に独立であることを確認した。また、各頂点における波高はいずれも亜鉛濃度に比例した。

4.1.3 温度依存性

Kambara and Watarai (1966) は亜鉛 (II) - ハロゲン化カリウム電解系を用いて高周波ポーラログラフ法の温度係数を求めているが、第1波のみに着目し

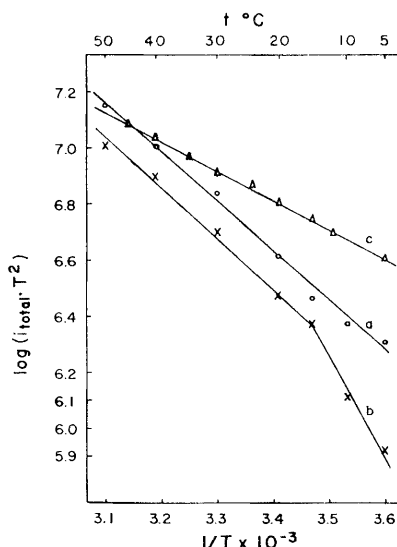


Fig. 5. Plots of $\log(i_{total} \cdot T^2)$ vs. $1/T$. a: $2 \times 10^{-5}\text{ M Zn}^{2+} - 0.5\text{ M NaCl}_4$; Recorder sensitivity: $0.1\ \mu\text{A}/\text{mm}$, Amplifier sensitivity: $1/5$. b: $2 \times 10^{-5}\text{ M Zn}^{2+} - 0.15\text{ M NaCl}_4$; Recorder sensitivity: $0.1\ \mu\text{A}/\text{mm}$, Amplifier sensitivity: $1/5$. c: $5 \times 10^{-6}\text{ M Cd}^{2+} - 0.5\text{ M KCl}$; Recorder sensitivity: $0.06\ \mu\text{A}/\text{mm}$, Amplifier sensitivity: $1/5$. Frequency 500 kHz , Induced H. F. amplitude: 4.0 V .

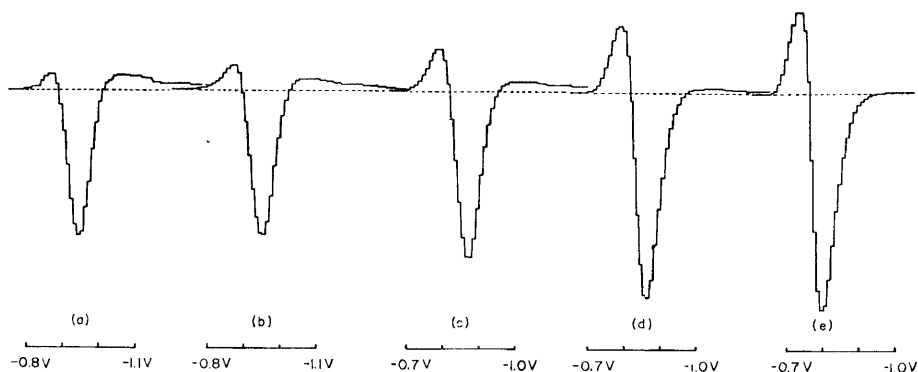


Fig. 6. Effect of $[\text{SCN}^-]$ on H. F. polarogram of Zn^{2+} in 0.3 M sodium perchlorate solution. (a) $[\text{SCN}^-] = 0.03\text{ M}$, (b) $[\text{SCN}^-] = 0.06\text{ M}$, (c) $[\text{SCN}^-] = 0.1\text{ M}$, (d) $[\text{SCN}^-] = 0.2\text{ M}$, (e) $[\text{SCN}^-] = 0.3\text{ M}$. Recorder sensitivity: $0.1\ \mu\text{A}/\text{mm}$, Amplifier sensitivity: $1/5$, Induced H. F. amplitude: 4.0 V . Potential: V vs. Hg pool.

て解析を行っている。著者らは第1波、第2波とも $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{Hg})$ 反応に関与するという立場から、 i_{total} を亜鉛還元波の波高として採用し、同様の解析法により温度依存性を検討して Fig. 5 を得た。0.2~0.25 M 付近で波形が顕著に変わることから、実験には変位前後の電解質濃度すなわち 0.15 M と 0.5 M を選び検討した。Fig. 5 から明らかなように、0.15 M の場合 15°C 付近に折れ目をもつ二つの直線に分かれ、0.5 M の場合は1本の直線上にプロットされた。0.15 M の場合、25°C 以上ではさきに述べたように見かけ上単純な2電子過程と思われるが、5~15°C では第2波がわずかに現われ第2過程が関与するため、15°C において電極過程の遷移が見られる。Kambara and Watarai (1966) はハロゲンイオン中の Zn^{2+} の温度係数を解析し、同様に2本の直線に分かれる結果を得てこの折れ目が拡散律速から電子移動律速への遷移を示すものであると論じている。一方、0.5 M の場合には1本の直線で表わされ、この濃度においてはすでに第2段階が関与しているため 5~50°C 範囲で顕著な過程変化は見られなかつた。比較のために 0.5 M 塩化カリウム-カドミウム系の結果を合せ示した。

4.2 ハロゲンイオンおよびチオシアン酸イオン共存による影響

0.3 M 過塩素酸ナトリウム中の亜鉛(II)の高周波

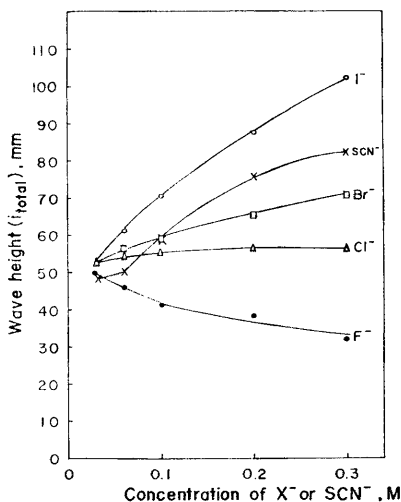


Fig. 7. Effect of halide or thiocyanate ion on the wave height (i_{total}) of Zn^{2+} . Zn^{2+} concn.: $2 \times 10^{-5} M$, Supporting electrolyte: 0.3 M NaClO_4 -x M halide and thiocyanate. Recorder sensitivity: $0.1 \mu\text{A}/\text{mm}$, Amplifier sensitivity: 1/5. Frequency: 500 kHz, Induced H. F. amplitude: 4.0 V.

ポーラログラムにおよぼすハロゲンイオンおよびチオシアン酸イオンの影響を検討した。1例として、チオシアン酸イオン添加による波形変化を Fig. 6 に示す。図から明らかなように、チオシアン酸イオン濃度が増大するに伴いわずかに見られていた第2波は次第に消滅し、あたかも第1波のみによる波形を呈した。

ハロゲンイオンやチオシアン酸イオンの共存によつて波形が変化する原因は二つ考えられる。第1はハロゲンイオン、チオシアン酸イオンが電極界面で水銀に特異的に吸着されること、第2はこれらのイオンの存在で亜鉛(II)とこれらイオンとが錯体を形成することである。いずれにしても、これらの高分極性陰イオンが含まれている場合には Blackledge and Hush (1963) が述べているように $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{Hg})$ 反応が著しく促進されていると考えるのが妥当であろう。これらイオンの添加による波高変化を Fig. 7 に示す。チオシアン酸イオンおよびヨウ素イオン添加により波高は著しく増大し、他方、臭素イオン、塩素イオンの添加ではさほどの波高増は認められなかつた。毛管不活性陰イオンであるフッ素イオンを添加すると波高は逆に減少した。

これらの結果は Randles and Somerton (1952) が与えたハロゲンイオン、チオシアン酸イオン中の亜鉛(II)の反応速度の順に一致しており、Bauer and Goodwin (1961) が述べているように、これらイオンが外部ヘルムホルツ面へ接近することと連携して活性化エネルギーの障壁を低めていると考えられる。

5 要 約

亜鉛(II)の高周波ポーラログラムについて検討しその波形変化に基づく電極過程を論じた。0.2 M 以下の過塩素酸塩中における電極過程(25°C)は単純な2電子過程と考えられるが、0.25 M 以上では Zn^{2+} 中間体を経る連続段階機構と考えられた。

0.15 M 過塩素酸塩中におけるポーラログラムの温度依存性を検討し、15°C に電極過程の遷移を認めた。

ハロゲンイオンおよびチオシアン酸イオンの波形におよぼす影響を検討し、陰イオン添加による波高増を認めた。その順序は $\text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ であつた。

亜鉛(II)の高周波ポーラログラムの第1波、第2波とも $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{Hg})$ 交換反応に関与するため全過程の考察には i_{total} (Fig. 1) を用いるべきであることを明らかにした。

文 献

- Bauer, H. H. and P. B. Goodwin 1961 Double-layer influence on the A. C. polarographic behaviour of Zinc (II). *Aust. J. Chem.*, **15**: 391-396
- Blackledge, J. and N. S. Hush 1963 Mechanism of the $Zn^{II}/Zn(Hg)$ exchange. part II: Catalysis by halide and thiocyanate ion. *J. Electroanal. Chem.*, **5**: 435-449
- Dirkse, T. P. and A. Hampson 1972 The $Zn(II)/Zn$ exchange reaction. The effect of the ionic concentration. *J. Electroanal. Chem.*, **35**: 7-11
- Heyrovsky, J. 1947 Retarded electrodeposition of metals studied oscillographically with mercury capillary electrodes. *Discussions Faraday Soc.*, **1**: 212-223
- Hush, N. S. and J. Blackledge 1963 Mechanism of the $Zn^{II}/Zn(Hg)$ exchange. part I: The $Zn^{II}/Zn(Hg)$ exchange. *J. Electroanal. Chem.*, **5**: 420-434
- 今井日出夫 1959 オッシログラフ・ポーラログラフイによる電極反応の研究. *電気化学*, **27**: 55-60
- 石橋雅義・藤永太郎・伊豆津公佑 1961 ポーラログラフ法による分析化学的研究 (第37報) 水銀池対極を用いるポーラログラムに現われる異常波. *日本化学会誌*, **82**: 206-209
- Kambara, T. and K. Kunimatsu 1964 Temperature dependence of the A. C. polarographic peak height. *Rev. Polarog.* (Kyoto), **13**: 20-25
- Kambara, T. and S. Watarai 1966 The temperature dependence of the radio-frequency polarographic wave height. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**: 521-524
- 箴島 豊・松本 清 1973 高周波ポーラログラムに及ぼす支持電解質陰イオン種の影響. *分析化学*, **22**: 73-84
- 箴島 豊・松本 清・中島正利・沢村正義・森岡 望 1973 高周波ポーラログラフ法に関する研究 IV. 波形を利用した定性分析. *九大農学芸誌*, **28**: 49-65
- Randles, J. E. B. and K. W. Somerton 1952 Kinetics of rapid reactions. part 4 Metal ion exchange reaction. *Trans. Faraday Soc.*, **48**: 937-950
- Timmer, B., M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters 1967 On the impedance of Galvanic cells XIX. The potential dependence of the faradaic impedance in the case of an irreversible electrode reaction: experimental verification for the redox couple Eu^{3+}/Eu^{2+} in 1 M $NaClO_4$ and the mechanism of the $Zn^{2+}/Zn(Hg)$ reaction in KCl . *J. Electroanal. Chem.*, **14**: 181-191

Summary

The high-frequency polarogram of $Zn(II)$ was studied and the electrode processes were discussed on the basis of the change of wave-shapes. The electrode process in perchlorate less than 0.2 M (at 25°C) seemed to be the simple two-electron process, but to be the successive stepwise mechanism to pass Zn^+ intermediate in the salt more than 0.25 M.

The temperature dependence of the polarogram in 0.15 M perchlorate was investigated and the transition of the electrode process was found at 15°C.

The effects of halide ions and thiocyanate ion on the wave-shape were investigated and the enhancements of the wave height according to the addition of anions were found. The order of the magnitude was as follows: $I^- > SCN^- > Br^- > Cl^-$.

It was clarified that i_{total} (Fig. 1) should be adopted for the discussion of the overall electrode process since the first and the second wave of the H. F. polarogram of $Zn(II)$ both participated in the $Zn^{2+}/Zn(Hg)$ exchange reaction.