

# 微量液ポーラログラフ法によるメタニトロベンゼ ンスルホン酸ソーダの還元に与る $n$ 値の算定

伊 達 善 夫 (化学研究室)

Yoshio DATE :

## Micro Polarographic Determination of the $n$ -Value Involved in the Reduction of Sodium *m*-Nitrobenzene Sulfonate

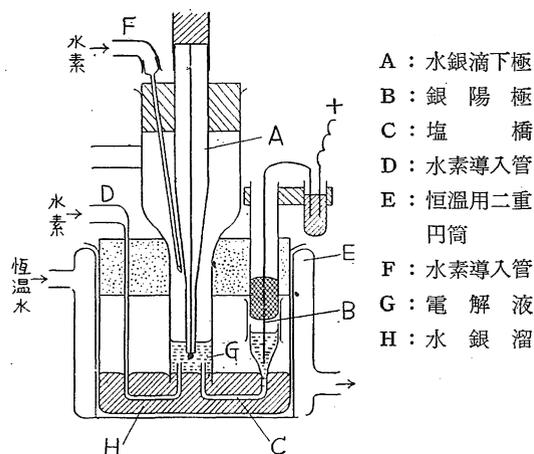
水銀滴下陰極に於て還元される物質 1 分子当りに費される電子数  $n$  の値を求めるため、微量の電解液を 1~2 時間連続的に還元し、その際生ずる拡散電流の減少と経過時間或は通過電氣量との関係を利用する方法は、既に Gilbert, Rideal, 及び Bogan, Meites<sup>(1)</sup> 等により研究されている。前者は実験室で簡単に組立てうる程度の電解装置を普通のポーラログラフ装置に連結することにより、Cd<sup>++</sup> 及び一種のアゾ色素についての  $n$  を求め、後者は TI<sup>++</sup> 及び Pb<sup>++</sup> に対する  $n$  を求めるため、電子管回路を利用したマイクロロンメーターを考案使用している。この他 De Vries, Kroon<sup>(2)</sup> は、標準物質及び被検物質の各溶液を入れた 2 箇の電解瓶を、ポーラログラフ回路に直列に加えて還元を行う方法により被検物質の  $n$  を算定している。

著者は Gilbert 等と類似の方法を用いてニトロベンゼン及びメタニトロベンゼンスルホン酸ソーダの還元を行った処、オ一段還元液に対して  $n = 4$  なる値を得たが、これは Ilkovic の式を用いる普通ポーラログラフ法の結果とよく一致する。尚 Gilbert 等は斯様な電気分解の進行中、水銀の滴下によつて溶液が完全に攪拌されるものと仮定したが、著者はこれに反し電解中適当な方法を以て溶液を攪拌しなければ再現性ある結果を得難い事を認めた。又外部陽極を使用する場合、塩橋として飽和 kcl 寒天を使用する事が最も適当である事を知つた。此等の結果に就て報告する。

### 実験方法

**装置及び測定法** 本実験に使用した測定装置は島津電位計式プロットポーラログラフである。微量液電解装置としては才 1 図に示す如く、下部水銀溜を除いては大體 Majer<sup>(4)</sup> によつて考案された型と類似のものを使用した。

才 1 図 微量液電解装置



内径約 7 mm のガラス管電解槽の下方から、水素流通用のガラス毛细管及び外部陽極の塩橋部分を挿入し、此等を図の如くコルク栓で固定し水銀溜に浸す。この水銀溜を更に恒温水を通じつゝあるガラス二重円筒内に入れ、実験中電解槽を  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  の恒温に保つた。電解槽の上部からマイクロピペットにて 0.3C.C. の電解液を入れた後、水銀滴下管を挿入しゴム栓で固定した。

電解液中の溶存酸素を除去するためには、アルカリピロガロール溶液及び更に電解液と同一条件に保つた溶液の中を通過させた水素をガラス毛细管より 1~2 分間通じた。しかる後側管を閉塞し、或は水素気流中で電解を行う場合は、これを閉塞せず、上部ゴム栓を貫いて電解槽内に挿入した注射針より上記同様に処理された水素を 3~4 c.c./sec. の速度にて流通させながら連続還元を行った。

還元中、電極電圧はポテンシオメーターの加圧側可変

抵抗を手動することにより常に一定に保持し、電流値を15分毎に測定した。尚還元中電解液の攪拌は5分毎に前記の水素を一瞬間液中に通じて行つた。

外部陽極としてはオ1図に於ける如く一方を毛細状としたU字管に電解液を入れ、この太い部分へ別のガラス管にワックスと共に封じこめた銀線を挿入しゴム管とめる。このゴム管部を指で僅かに圧迫して毛細部の電解液を流出させた後、そのまま先端を加熱溶解させた飽和kcl 寒天溶液に浸し素速く指を離す。寒天液が毛細部に流入したら静かにこれを引上げ水中で冷却し、別の容器にとつた電解液中に30~40分浸し、毛細部の先端に電解液を充分浸透させた後使用に供した。その他、同じU字管の毛細部に電解液をそのまま充して塩橋とする型 (Gilbert により使用されたもの、G型) 及び別に水銀陽極をつくり普通使用する程度の飽和kcl 寒天橋で両極液を連絡する型 (S型) の二種を使用比較した。

**試料及び溶液調製法** ニトロベンゼンは市販の特級品を塩化カルシウムで脱水後、精溜して得た沸点206~207°Cのものを使用した。<sup>(5)</sup>メタニトロベンゼンスルホン酸ソーダは常法に従つて合成し、蒸留水で4回再結晶した後、ポーラログラフにかけて純度を確かめ使用に供した。緩衝液としては、PH2.6及び5.8のものはMcIlvaine氏の、PH9.2のものはSørensen氏の処方になるものを使用し、すべてH型ベックマンガラス電極 PH メーターによりPH値を検定した。

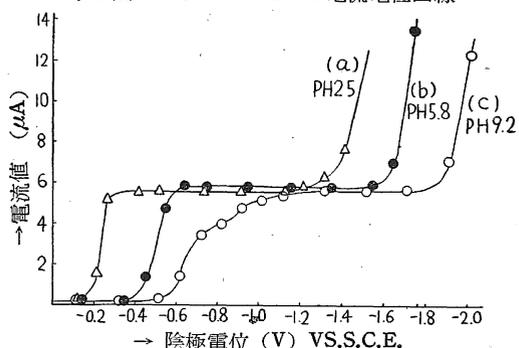
電解液の調製は次の如くして行つた。ニトロベンゼンの場合、これが精確に秤量した一定量を90%のエタノール (精製してアルデヒドを完全に除いたもの) に溶解し蒸留水にて2倍に稀釈し、次にこの1容をとり、前記緩衝液、及び支持電解質として1N-kcl 溶液、極大抑制剤として0.5%ゼラチン水溶液を夫々加え10倍に稀釈した。此の際kcl及びゼラチンの最終濃度は夫々0.1N及び0.01%となるようにした。メタニトロベンゼンスルホン酸ソーダについては上記の場合に比しエタノールの代りに蒸留水を使用した以外、全く同じ条件とした。

### 実験結果及びその考察

**普通電解法** 微量液の電解に際して適用すべき陰極電位を決定し、且つその際得られる $n$ の値を検討するため先づ通常のポーラログラフをとつた。

オ2図はニトロベンゼン ( $C=0.8 \times 10^{-2} M/l$ ) の各PH 値に於ける電流電位曲線を示す。強酸性 (a) に於けるオ1段波と中性 (b) 及び塩基性 (c) に於ける波の高さは殆ど相等しく、これは滴下極に於てニトロベンゼンが受けるオ1段階の還元機構がPH 値に無関係なる

オ2図 ニトロベンゼンの電流電位曲線



ことを示している。ニトロベンゼンの拡散係数はベンゾエイトイオンのそれと殆ど同一の値を示すものと考えられ、<sup>(6)</sup>当量電導度のデータから計算すると25°Cに於て $8.28 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ である。この値及び其他の実測値を次のIlkovicの式に代入することにより $n$ の値を求めた。

$$n = id / 0.605 D^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6} \quad (1)$$

但しDは被還元物質の拡散係数、Cはその濃度(M/l)、mは毎秒毛細管から流出する水銀の重量 (mg)、tは滴下時間間隔 (sec)、 $i_d$ は拡散電流値である。結果はオ1表に示す如くニトロベンゼンのオ1段波の場合 $n=4$ であり、これはPearson<sup>(8)</sup>によつて得られた結果とよく一致する。即ちこの場合ニトロベンゼンはフェニルヒドロキシルアミンまで還元されるものと考えられる。

オ1表

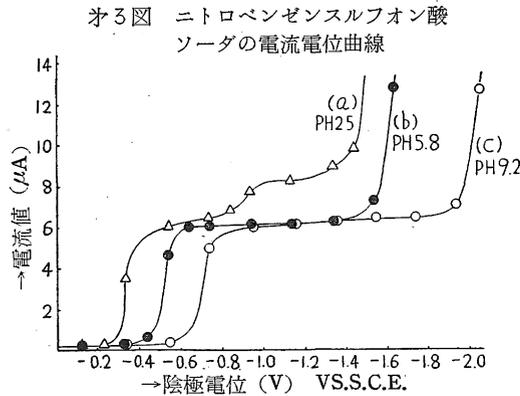
| 試料※1  | PH  | 陰極電位 vs. Hg | $D \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ | $m^{2/3} t^{1/6}$ | $i_d \times 10^6 \text{ A}$ | $n$ |
|-------|-----|-------------|----------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------|-----|
| N•B   | 5.8 | -1.0        | 8.28                                               | 1.04              | 5.99                        | 4.1 |
| N•B•S | 5.8 | -1.0        | 6.46※2                                             | 1.05              | 5.58                        | 4.3 |
| N•B•S | 2.6 | -0.8        | 6.46※2                                             | 1.05              | 5.38                        | 4.2 |
| N•B•S | 9.2 | -1.6        | 6.46※2                                             | 1.02              | 5.44                        | 4.3 |

※1 N•Bはニトロベンゼンを、N•B•Sはニトロベンゼンスルホン酸ソーダを失々示す。

※2 Northrop-Ansonの式 $D_1/D_2 = \sqrt{M_2/M_1}$ によりニトロベンゼンのデータから計算。

オ3図は溶媒中にアルコールを含まないメタニトロベンゼンスルホン酸ソーダに対する電流電位曲線を示す。これをニトロベンゼンの場合に比較すると、強酸性及び塩基性に於ける若干の差異を無視すれば、主波の半波電位及び波高がほぼ相等しくまたオ1表に示す如く対応する $n$ の値も同じく4となることから、両者に於てそ

の還元機構は同じであると見做され得る。



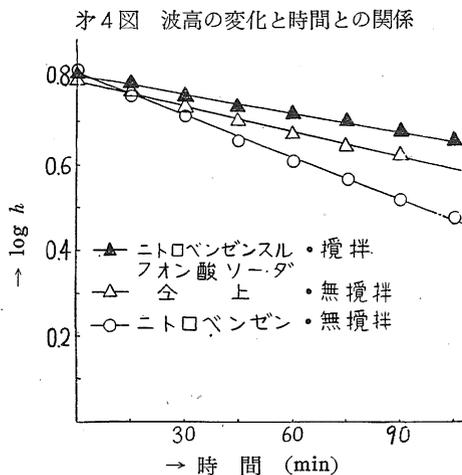
微量液電解法 前記の電流電位曲線により決定した陰極電位(第2表)を適用しつゝ微量液の連続還元を行った。

この場合 Gilbert は  $n$  を計算するため、先に述べた仮定のもとに次式を導いている。

$$d(\log h)/dt = -k_2 / (2.30nFvk_1) \quad (2)$$

但し  $h$  は還元波の高さ (cm),  $t$  は電解時間 (sec),  $k_1, k_2$  は夫々 1 cm の波高に相当する被還元物質の濃度 (M) 及び拡散電流値 (A),  $F$  はファラデー,  $v$  は電解液の容積である。

第4図は波高の対数値を電解時間に対してプロットしたものであるが、(2)式で予想された如く両者の関係は直線状となつた。この直線の傾斜から求めた  $d(\log h)/dt$  の値、(2)式により  $n$  を計算するに必要な他の数値並びに電解条件等はすべて第2表に示した。但し  $k_2 = 1 \times 10$



$-6A/cm$  とした。尚微量液電解の場合には時に不規則な電流値が得られることがあるが、これは滴下極周辺の溶液が相当強く攪拌されるためと想像される。しかし種々

の化合物について行つた実験の結果、濃度波高直線の傾斜は普通電解法によるものと殆ど変わらない事が判つた。従つて  $k_1$  を求めるには普通電解法による方がより確実であり且つ操作も簡単である。

第2表実験番号1~4及び5に於て明かなる如く、電解中何等溶液を攪拌しない場合にはニトロベンゼンについても又メタニトロベンゼンスルホン酸ソーダについても、 $n$  の値は2.0~3.0の範囲に亘つて変動し必ずしも一定値が得られない。

第2表

| 実験番号 | 試料    | PH  | 陰極電位 V VS.S.C.E. | $k_1 \times 10^4$ M l <sup>-1</sup> cm <sup>1</sup> . | $d(\log h)/dt \times 10^5$ sec <sup>-1</sup> | $n$ | 攪拌 |
|------|-------|-----|------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----|----|
| 1 a  | N•B   | 5.8 | -0.95            | 1.58                                                  | -3.53                                        | 2.8 | 無  |
| 2 b  | N•B   | 5.8 | -0.95            | 1.55                                                  | -3.18                                        | 3.0 | "  |
| 3 c  | N•B   | 5.7 | -0.95            | 1.42                                                  | -5.36                                        | 2.0 | "  |
| 4 c  | N•B   | 9.2 | -1.15            | 1.42                                                  | -4.30                                        | 2.5 | "  |
| 5 c  | N•B•S | 5.8 | -0.96            | 1.50                                                  | -3.43                                        | 2.9 | "  |
| 6 c  | N•B•S | 5.8 | -0.96            | 1.50                                                  | -2.37                                        | 4.2 | 有  |
| 7 c  | N•B•S | 2.6 | -0.96            | 1.55                                                  | -2.36                                        | 4.1 | "  |
| 8 c  | N•B•S | 9.2 | -1.46            | 1.53                                                  | -2.33                                        | 4.2 | "  |

a. S型塩橋使用。 b. G型塩橋使用。  
c. 水素気流中で電解を行う。

そこで還元中水素気泡によつて間歇的に溶液を攪拌して実験を行うと、実験番号6~8に示す如くメタニトロベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液について  $n$  は4に近く且つ再現性ある値となり、これは前記普通電解法に於て行つた Ilkovic 式による計算値とよく一致した。

攪拌の有無による結果の比較から、電解中溶液が水銀の滴下により完全に攪拌されるという Gilbert の仮定に反し、外部から適当な攪拌を行なわない限り、電解の進行するに従い滴下極周辺に於ける復極剤の濃度は器壁附近のそれに比して急激に減少するものと考えられる。

この現象は電解液中に微量の色素水溶液を注入した場合、これが水銀の滴下によるだけでは全体とよく混合し得ないことによつて別個に確めることが出来た。又この実験の際還元によつて生じたフェニルヒドロキシルアミンが、再びもとのニトロ化合物へと酸化されたり、或はそれと反応したりする事によつて実験条件を乱すような事は考えられない。

終りに臨み色々御教示を賜つた恩師京大工学部新宮春男教授に対し厚く御礼申し上げる。

(昭和28年5月 日本化学会第11回中国四国支部常会講演)

### 参 考 献 文

- (1) Cilbert, G. A. and Rideal, E. K. : Trans. Faraday Soc. , 47, 396 (1951)
- (2) Bogan, S., Meites, L., Peters, E. and Sturtevant J. M. : J. Am. Chem. Soc. , 73, 1584 (1951)
- (3) De Vries, T. and Kroon, J. L. : *ibid.* , 75, 2484 (1953)
- (4) Majer, V. : Mikrochem. , 18, 74 (1935)
- (5) Eierz-David und Blangy : *Farbenchemie* (wien Verlag von Julius Springer 1938), 77
- (6) Kolthoff, I. M. and Lingane, J. J. : *Polarography* (Interscience Pub. Inc., New York 1952), 59
- (7) Ilkovic, D. : *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* , 6, 498 (1934)
- (8) Pearson, J. : *Trans. Faraday Soc.* , 44, 683 (1948)

### SUMMARY

- (1) An investigation was made to measure the change in diffusion current after prolonged reduction about one or two hours, and to relate it to the total current which had passed in order to find the number of electrons involved per molecule in the reduction of Sodium *m*-nitrobenzene sulfonate. The volume of electrolytic solution used was about 0.3cc
- (2) An assumption had been made by Cilbert that under such conditions electrolytic solution was completely mixed up by dropping mercury. But the writer was confirmed that contrary to this assumption it was necessary to stir the solution in some proper way at intervals during the reduction process.
- (3) It was made clear that ager saturated with potassium chloride was most proper for the salt bridge from an external anode to the solution.