

## ポーラログラフに依る銅錯鹽の研究 (第一報)

志方益三

## 緒論

著者は嚮にポーラログラフに依る有機化合物中に於ける銅の微量分析の一例として、鏝詰グリーンピースの灰分中の銅を定量したり(日本農藝化學會誌第三卷第七冊)。其際に於て對照試驗として微量の銅を含有せる鹽化加里溶液又は硫酸加里溶液の析出電位を決定せるに、常に酸根の濃度が銅の析出電位に影響する事實を認め猶或場合には電流電壓曲線に極大を認めたり。かかる異常の關係を研究せん目的を以て本研究に着手したり。

## 實驗の方法

本研究は水銀滴下陰極 (J. Heyrovský; Phil. Mag. XIV. 304, 1923) 及び Polarograph (J. Heyrovský and M. Shikata; Rec. Trav. Chim. des Pays Bas. Tome XLIV 496—498, 1925) を用ひたり。

電流計は、Hartmann und Braun 製の Spiegelgalvanometer にして、感度  $10^{-8}$  アンペア、半期一秒のものを使用し、電流電圧曲線(以下ポーラログラムと稱す)に於ては 1cm が  $6.25 \times 10^{-8}$  Amp. に相當す。析出電位決定法は、電流電壓曲線の傾斜 10mv. につき  $1.9 \times 10^{-8}$  Amp. の位置を以て析出電位とせり。

銅の濃度は電氣分析に依つて決定し、測定の溫度は  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ . に於て行ひたり。本實驗に於ては酸根の種類及び濃度の銅の析出電位に及ぼす影響、並びに其銅析出の場合に認めらるるポーラログラムの極大現象との關係を検するを主眼として其關係の觀察に便宜なる銅の濃度につき之を行ひたり。

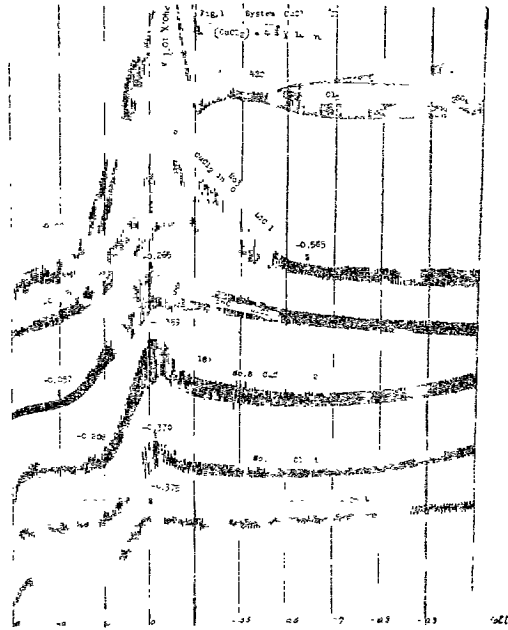
先づ第一表に示せるものは、種々の濃度の LiCl 溶液中に於て、銅の同量を全みたる場合の關係を示せるものなり。

第一表 System  $\text{CuCl}_2\text{-LiCl}$

No.	Conc. of $\text{CuCl}_2$ (n)	Conc. of LiCl (n)	Anode $\pi$ (volt)	Deposition $\pi$ (volt)	$\pi$ of Maximum Current (volt)	Maximum Current $\times 10^{-7}\text{A}$	$\pi$ of Minimum Current (volt)	Saturation Current $\times 10^{-7}\text{A}$	Equilibrium Constant $K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}{[\text{CuCl}_2]}$
1	$4.4 \times 10^{-4}$	—	+0.122 (?)	$\begin{cases} +0.021 \\ +0.029 \end{cases}$	out	out	out	$\begin{cases} >100 \\ >100 \end{cases}$	—
2	"	0.01n	+0.090	$\begin{cases} +0.057 \\ +0.069 \end{cases}$	out	out	out	$\begin{cases} >100 \\ >100 \end{cases}$	$4.86 \times 10^{-8}$
3	"	0.05n	+0.059	$\begin{cases} -0.041 \\ -0.069 \end{cases}$	-0.270	40.0	-0.597	23.7	$2.60 \times 10^{-9}$
				$\begin{cases} -0.069 \\ -0.274 \end{cases}$	-0.274	36.2	-0.585	18.8	
4	"	0.1n	+0.032	$\begin{cases} -0.092 \\ -0.094 \end{cases}$	-0.362	5.0	?	19.4	$2.10 \times 10^{-10}$
				$\begin{cases} -0.094 \\ -0.357 \end{cases}$	-0.357	3.1	?	20.0	
5	"	0.1n	+0.044	$\begin{cases} -0.054 \\ -0.057 \end{cases}$	-0.265	12.5	?	25.0	$4.85 \times 10^{-9}$
				$\begin{cases} -0.057 \\ -0.265 \end{cases}$	-0.265	10.7	?	25.0	
6	"	0.5n	+0.014	$\begin{cases} -0.128 \\ -0.124 \end{cases}$	-0.313	10.0	?	16.3	$4.95 \times 10^{-9}$
				$\begin{cases} -0.124 \\ -0.301 \end{cases}$	-0.301	6.3	?	18.8	
7	"	1.0n	-0.007	$\begin{cases} -0.152 \\ -0.151 \end{cases}$	-0.347	8.8	-0.389	22.8	$3.53 \times 10^{-9}$
				$\begin{cases} -0.151 \\ -0.316 \end{cases}$	-0.316	13.5	-0.465	25.1	
8	"	2.0n	-0.037	$\begin{cases} -0.197 \\ -0.208 \end{cases}$	?	12.5	-0.418(?)	27.8	$3.99 \times 10^{-10}$
				$\begin{cases} -0.208 \\ -0.359 \end{cases}$	-0.359	13.8	-0.410(?)	27.7	
9	"	3.0n	-0.058	$\begin{cases} -0.241 \\ -0.213 \end{cases}$	-0.385	6.3	?	15.6	$6.26 \times 10^{-11}$
				$\begin{cases} -0.213 \\ -0.370 \end{cases}$	-0.370	6.3	?	16.5	
10	"	4.0n	-0.073	$\begin{cases} -0.253 \\ -0.234 \end{cases}$	-0.375	7.0	?	12.3	$4.11 \times 10^{-15}$
				$\begin{cases} -0.234 \\ -0.387 \end{cases}$	-0.387	7.5	?	10.6	
11	"	0.1n LiCl + 0.01n $\text{H}_2\text{SO}_4$	+0.048	-0.020	out	$>40.0$	-0.442	60.0	
12	$1.89 \times 10^{-4}$	0.1n	+0.035	$\begin{cases} -0.094 \\ -0.098 \end{cases}$	-0.231	1.6	-0.293	5.6	$4.62 \times 10^{-10}$
				$\begin{cases} -0.098 \\ -0.229 \end{cases}$	-0.229	1.6	-0.293	4.7	
13	"	1.0n	-0.016	$\begin{cases} -0.200 \\ -0.195 \end{cases}$	-0.307	5.0	?	3.1	$1.74 \times 10^{-10}$
				$\begin{cases} -0.195 \\ -0.307 \end{cases}$	-0.307	5.0	?	3.1	
14	"	2.0n	+0.049	$\begin{cases} -0.25 \\ -0.245 \end{cases}$	?	—	?	2.8	
				$\begin{cases} -0.245 \\ -0.216 \end{cases}$	-0.216	1.8	?	2.8	
15	"	3.0n	-0.071	$\begin{cases} -0.266 \\ -0.262 \end{cases}$	-0.371	indistinct	?	2.5	
				$\begin{cases} -0.262 \\ -0.375 \end{cases}$	-0.375	indistinct	?	2.5	
16	"	4.0n	-0.087	$\begin{cases} -0.274 \\ -0.282 \end{cases}$	-0.350	1.3	?	1.9	
				$\begin{cases} -0.282 \\ -0.370 \end{cases}$	-0.370	1.3	?	1.9	

同表に於て第四行は、陽極水銀の電位(電位は何れもInのカロメル電極を基準とす)にして陽極補正電位として加算すべきもの、第五行は銅の析出電位、第六行は極大電流を示す電位(假に極大電位と名づく)、第七行は極大電流と飽和曲線の差(假に之を極大電流と名付く)、第八行は極小電流又は極小振幅(兩者の位置は多くの場合一致す)に相當する電位(假に之を極小電位と稱す)、第九行は

第一圖



銅に依る飽和曲線の高さを示すものなり。各の電位に就き二個の値を與へたるは同一電解液に就き二度電解して二個の Polarogram を求めたり。之極大又は極小の如き細微なる現象の研究には電流計其他の障害に依りて起らざりしを確むるに極めて肝要なる事にして、固の Polarogram も決して唯一回の Polarogram に依るものに非ずして、二つの Polarogram が略一致せる場合に就きて示したるものなり。

其析出電位に見るに、同一の濃度の銅溶液は  $\text{LiCl}$  の濃度が太なる程析出電位は陰となる。

第二表は  $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$  系,  $\text{CuCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$  系,  $\text{CuSO}_4\text{-NH}_4\text{Cl}$  系,  $\text{CuSO}_4\text{-KCl}$  系に就ての實驗結果を示したり。

第二表 System  $\text{Cu}_2\text{Cl}-\text{KCl}$ 

No.	Cone of $\text{CuCl}_2$ (n)	Cone of $\text{KCl}$ (n)	Anode $\pi$ (volt)	Deposition $\pi$ (volt)	$\pi$ of Maximum Current (volt)	Maximum Current $\times 10^{-7}$	$\pi$ of Minimum Current (volt)	Saturation Current $\times 10^{-7}\text{A}$ .	K Equilibrium Constant
17	$3.78 \times 10^{-4}$	0.5	+0.023	{ -0.132 -0.147	{ -0.296 -0.294	10.9 9.4	? ?	9.7 9.4	$0.994 \times 10^{-9}$
18	"	1.0	-0.005	{ -0.163 -0.163	{ -0.313 -0.309	17.5 15.7	{ -0.550(?) -0.545(?)	8.5 7.0	$1.26 \times 10^{-9}$
19	"	3.0	-0.055	{ -0.228 -0.228	{ -0.359 -0.359	9.4 9.4	-0.369 -0.372	10.0 6.9	
20	"	3.0	-0.056	{ -0.226 -0.224	{ -0.332 -0.332	11.9 13.4	-0.419 ?	7.5 9.5	

System  $\text{CuCl}_2-\text{NH}_4\text{Cl}$ 

No.	$\text{CuCl}_2$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	Anode $\pi$	Deposition $\pi$	$\pi$ of Max.	Maximum Current	$\pi$ of Min.	Saturation Current
21	$3.78 \times 10^{-4}$	3.0	-0.045	-0.215	-0.395	26.2	-0.685(?)	34.4
22	"	"	-0.048	{ -0.201 -0.201	{ -0.272 -0.273	32.5 "	-0.548 "	25.0 16.3
23	$4.4 \times 10^{-4}$	"	-0.046	{ -0.195 -0.197	out "	out out	out out	>61.3 "

System  $\text{CuSO}_4-\text{NH}_4\text{Cl}$ 

No.	$\text{CuSO}_4$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	Anode $\pi$	Deposition $\pi$	$\pi$ of Max.	Maximum Current	$\pi$ of Min.	Saturation Current
24	$9.4 \times 10^{-4}$	0.1	+0.062	{ -0.052 -0.052	{ -0.261 -0.269	39.1 42.5	{ -0.523 -0.548	31.2 32.4
25	"	1.0	+0.009	-0.130	-0.303	62.5	-0.468	29.1

System  $\text{CuSO}_4-\text{KCl}$ 

No.	$\text{CuSO}_4$	$\text{KCl}$	Anode $\pi$	Dep. $\pi$	$\pi$ of Max.	Maximum Current	$\pi$ of Min.	Saturation Current
26	$9.4 \times 10^{-4}$	0.1	+0.052	{ -0.061 -0.060	{ -0.233 -0.217	11.9 9.1	? ?	10.0 11.9

第二表に見るに  $KCl, NH_4Cl$  の濃度を増加すれば銅の析出電位は陰となる。

第三表 System  $CuSO_4-NaCl-\begin{cases} Na_2SO_4 \\ Al_2(SO_4)_3 \end{cases}$

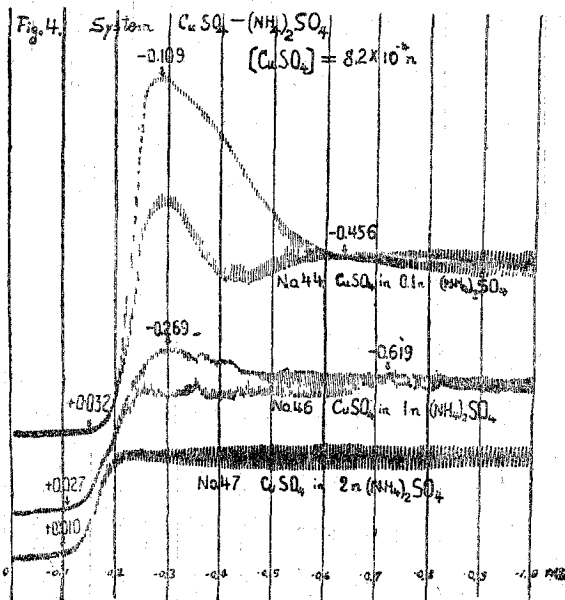
No.	Conc of $CuCO_4$ (n)	Conc of $NaCl$ (n)	Conc of $Na_2SO_4$ (n)	Anode $\pi$ (volt)	Deposition $\pi$ (volt)	$\pi$ of Maximum Current (volt)	Maximum Current $\times 10^{-7}A$	$\pi$ of Minimum Current (volt)	Saturation Current $\times 10^{-7}A$
27	$8.2 \times 10^{-4}$	0.1	-	+0.060	-0.041	-0.240	26.3	-0.484	20.0
28	"	"	0.0001	+0.060	{ -0.044 -0.040	{ -0.236 -0.238	{ 24.9 25.6	{ ? -0.538(?)	{ 26.9 21.9
29	"	"	"	+0.060	{ -0.052(?) -0.042	{ -0.236 -0.238	{ 14.4 12.5	{ -0.318 -0.535 -0.335 ?	{ 26.3 27.5
30	"	"	0.001	+0.062	{ -0.059 -0.047	{ -0.258 -0.238	{ 20.0 "	{ -0.319 -0.538 -0.321 -0.538	{ 15.0 13.7
31	"	"	0.01	+0.061	{ -0.057 -0.054	{ -0.219(?) -0.217	{ 15.0 13.7	{ -0.293 -0.297	{ 14.4 13.0
32	"	-	0.05	+0.060	{ -0.051 -0.043	{ -0.217 -0.231	{ 17.5 13.8	{ -0.517 -0.491	{ 20.6 15.6
33	"	-	0.1	+0.180	{ +0.013 +0.016	{ -0.105 -0.245 -0.109 -0.247	{ 31.8 >46.9 36.8 >53.1	{ -0.524 -0.533	{ 59.4 53.0
34	"	-	"	+0.208	{ +0.035 +0.036	{ -0.109 -0.107	{ 30.0 27.5	{ -0.384 -0.390	{ 56.9 54.4
35	"	-	0.5	+0.195	{ +0.032 +0.021	{ -0.114 -0.118	{ 3.2 3.5	{ -0.438 ?	{ 41.0 43.5
36	"	"	1.0	+0.175	{ +0.023 +0.019	{ no no	{ no no	{ no no	{ 15.6 15.6
			$Al_2(SO_4)_3$ (n)						
37	$8.2 \times 10^{-4}$	0.1	0.0001	+0.062	{ -0.042 -0.040	{ -0.309(?) out	{ >43 "	{ -0.592(?) ?	{ 56 "
38	"	"	0.001	+0.063	{ -0.047 -0.050	{ -0.332(?) out	{ >47 "	{ -0.572 -0.583	{ 56.3 53.0
39	"	"	0.01	+0.063	{ -0.041 -0.041	{ -0.267 "	{ 53.6 46.8	{ -0.480 -0.438	{ 28.7 31.9
40	"	-	0.1	+0.334	{ +0.042 +0.030	{ -0.193 out	{ >56.5 out	{ -0.483 -0.437	{ 51.5 59.5
41	"	0.01 HCl	0.1	+0.119	{ +0.040 +0.030	{ -0.190 -0.178	{ 40.5 41.3	{ -0.324 -0.323	{ 51.5 59.5
42	"	-	1.0	+0.332	{ +0.018 +0.018	{ no no	{ no no	{ no no	{ 25.0 25.0



第四表 System  $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdots \cdots \text{H}_2\text{SO}_4$

No.	Conc. of $\text{CuSO}_4$ (n)	Conc. of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (n)	Conc. of $\text{H}_2\text{SO}_4$ (n)	Anode $\pi$ (volt)	Deposition $\pi$ (volt)	$\pi$ of Maximum Current (volt)	Maximum Current $\times 10^{-7}\text{A}$	$\pi$ of Minimum Current (volt)	Saturation Current $\times 10^{-7}$
43	$8.2 \times 10^{-4}$	0.1	—	+0.211	{ +0.063 +0.065	out out	>60 >60	-0.523 "	63.7 "
44	"	"	—	+0.181	{ +0.032 +0.038	-0.106 "	52.1 >40.0	-0.456 -0.459	41.8 63.7
45	"	"	$0.576 \times 10^{-3}$	+0.273	{ +0.039 +0.044	-0.106 out	48.8 >40.0	-0.471 -0.479	50.6 45.0
46	"	1.0	—	+0.131	{ +0.020 +0.027	? -0.269	? 6.9	? -0.615(?)	? 33.8
47	"	2.0	—	+0.110	{ +0.010 +0.010	? ?	no no	? ?	30.7 30.1
48	"	KCl 0.1	—	+0.052	{ -0.061 -0.061	-0.233 -0.217	11.9 8.1	? ?	10.0 11.9

第四圖



硫酸鹽の場合は、鹽化物の場合と異り、硫酸基の濃度は著しき影響を有せず(此事實に基き、前報の銅微量分析の場合は硫酸鹽溶液に於て行ひたり)。

第五表 System  $\text{CuSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$

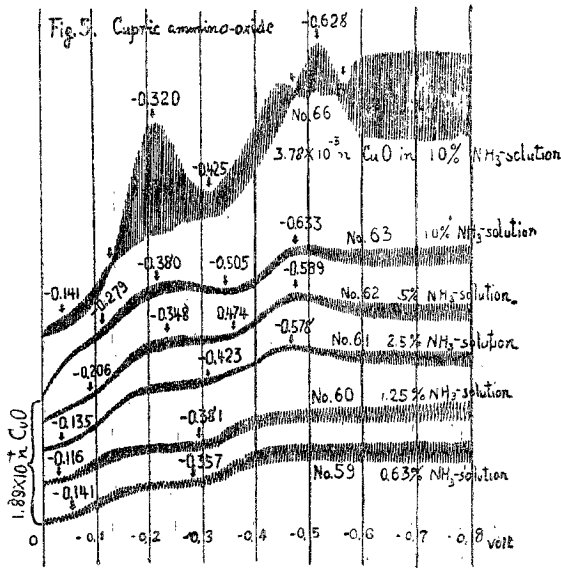
No.	Conc. of $\text{CuSO}_4$ (n)	Conc. of $\text{K}_2\text{SO}_4$ (n)	Anode $\pi$ (volt)	Deposition $\pi$ (volt)	$\pi$ of Maximum Current (volt)	Maximum Current $\times 10^{-7}\text{A}$	$\pi$ of Minimum Current (volt)	Saturation Current $\times 10^{-7}\text{A}$
49	$8.2 \times 5 \times 10^{-4}$	—	+0.487	{ +0.342 { +0.35)	out out			>100 >100
50	$8.2 \times 10^{-4}$	0.01	+0.209	{ +0.059 { +0.060	out out	out out		>100
51	"	"	+0.186	{ +0.032 { +0.047	out out	out out		88.7 73.7
52	$8.2 \times 5 \times 10^{-5}$	"	+0.229	{ +0.054 { +0.051	out out	out out		? ?
53	$8.2 \times 10^{-5}$	"	+0.195	{ +0.060 { +0.061	no no	no no	? ?	56 "
54	$8.2 \times 10^{-4}$	0.1	+0.216	{ +0.030 { "	$\text{Ca.}$ -0.134 -0.134	51.2 59.3	-0.547 "	31.3 43.8
55	"	"	+0.201	{ +0.023 { +0.034	$\text{Ca.}$ -0.144 "	37.5 "	-0.535 -0.547	40.6 "

System  $\text{CuSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$

No.	Conc. of $\text{CuSO}_4$ (n)	Conc. of $\text{K}_2\text{SO}_4$ (n)	Conc. of $\text{H}_2\text{SO}_4$ (n)	Anode $\pi$ (volt)	Deposition $\pi$ (volt)	$\pi$ of Maximum Current (volt)	Maximum Current $\times 10^{-7}\text{A}$	$\pi$ of Minimum Current (volt)	Saturation Current $\times 10^{-7}\text{A}$
56	$8.2 \times 10^{-4}$	0.01	$9.573 \times 10^{-4}$	+0.330	{ +0.091 { +0.084	out out	out out	? ?	>100
57	$8.2 \times 10^{-4}$	0.1	$9.576 \times 10^{-4}$	+0.236	{ +0.056 { +0.059	out out	out out	-0.511 -0.506	62.8 57.2
58	$8.2 \times 5 \times 10^{-5}$	0.09	$9.576 \times 10^{-3}$	+0.300	{ +0.009 { +0.012	no no	no no	? ?	3.1 3.1



## 第五圖



第六表に於ては、酸化銅アンモニア-アンモニア溶液に就ての結果なり。酸化銅アンモニア溶液は銅片を強アンモニア溶液に浸して空気を通じて作りしものにして電解に先だちては常法と全く同様に、水素瓦斯を三時間通じたり。故に嚴密の意味にて、酸化銅アンモニア溶液と見做し得るや、審かにせず。

此場合にはポーラログラムに二個の極大を認めたり。(第五圖に示す如し)。

## 銅の析出電位に關する理論的考察。

緒論に於て既に述べし如く、一般の金屬イオンに於ては陰イオンの種類及び濃度は其固有の析出電位には殆んど影響を與へず。故に陰イオンの種類及び濃度が影響を與ふる場合は錯鹽の生成等に對して

## 第 六 表

System Cupric ammino-oxides.

No.	Cu Content	NH <sub>3</sub>	% of NH <sub>3</sub>	Anode π	Deposition π		π of Maximum Current		Maximum Current		π of Minimum π (volt)	Saturation Current	
					I	II	I	II	I	II		I	II
59	$1.59 \times 10^{-4}$	32c.c. of Ammonia to 100c.c.	ca. 0.64%	-0.075	-0.141	-0.357	?	?				8.2	15.6
60	"	6.4c.c.	1.25%	-0.085	{ -0.116 " "	{ -0.381 " "					{ ? ?	8.1	15.0
61	"	12.5c.c.	2.5%	-0.110	{ -0.125 " "	{ -0.429 -0.423	?	?				13.8	21.9
62	"	25c.c.	5%	-0.112	{ -0.206 -0.204	{ -0.474 -0.464	-0.348	-0.589					
63	"	50c.c.	10%	-0.160	-0.279	-0.505	-0.380	-0.633				11.3	18.1
64	"	75c.c.	15%	-0.193	{ -0.297 -0.293	{ -0.540 -0.527	?	?				6.9	15.7
65	"	100c.c.	20%	-0.203	{ -0.308 -0.303	{ -0.556 -0.555	no	no				5.6	13.5
66	$3.78 \times 10^{-3}$	10% Ammonia	10%	-0.111	-0.141	-0.425	-0.320	-0.628				—	8.0
67	$1.875 \times 10^{-4}$	0.1% Ammonia	0.1n KCl	-0.063	-0.090	-0.267	-0.415		9.7		-0.513	11.9	13.1

(志方益三) ポーログラフに依る銅醃鹽の研究 (第一報)

(10)

考慮せざる可らず。而も、電流電壓曲線に極大を認むる事は後章に述べる如く、此推察に有力なる根據を與ふるものなり。

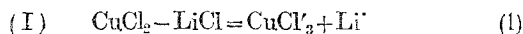
依つて先づ  $\text{CuCl}_2\text{-LiCl}$  系に於て知られし錯鹽は  $\text{CuCl}_2\cdot\text{LiCl}$  (Lithium trichlorocuprate) なり。

今第一表に示す如き組成の溶液に於て  $\text{CuCl}_2\cdot\text{LiCl}$  の生成ありと假定して其析出電位との關係を案ぜんとす。更に此推論に於ては

(I)  $\text{CuCl}_2$  は電極に於て  $\text{Cu}^+$  を生ぜず直ちに金屬銅となりて銅アマルガムを作る事も假定して其可否を論ぜんとす。

(2) 水銀滴下極に於ては、他の金屬イオン例へば  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Li}$  の如き何れも可逆的に析出する事は既に説明せられし故  $\text{Cu}^{++}$  の場合も、可逆的に析出工程の進行するものと假定す可し。

今  $\text{CuCl}_2\text{-LiCl}$  が  $\text{Cu}^{++}$  を生ずる爲には次の二階梯の解離を必要とす。



(II) の解離には次の平衡が成立す。

$$K = \frac{[\text{Cu}^{++}][\text{Cl}^-]^2}{[\text{CuCl}_2]} \quad (3)$$

今 No. 3 に就て錯イオンの平衡恒數  $K$  を計算せんに、

水銀滴下極に於て 1mol の銅鹽の析出電位を J. Heyrovský 教授の測定に依る  $+0.210\text{V}$  [J. Heyrovský; Analýsa rtuťovou kapkovou kathodou Chemické Listy XX(1925)168] を基準として次式に依りて算定す。

$$\begin{aligned} E &= -\frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (4) \\ &= -\frac{0.05912}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{++}]_2}{[\text{Cu}^{++}]_1} \quad (25^\circ\text{C} \text{ に於て}) \end{aligned}$$

No. 3 に對しては、 $C_2 = 9.14 \times 10^{-9}n$  なる値を得たり。之溶液中に平衡狀

態に於て實在する  $\text{Cu}^{++}$  の濃度なり。

故に (3) 式に於て  $[\text{Cu}^{++}]$  は明かなり。次に  $[\text{CuCl}_2]$  は錯鹽が殆んど全部解離してゐるとせば、實用上直ちに銅の全濃度  $4.4 \times 10^{-4}n$  と見做す事を得可く、又  $\text{LiCl}$  は銅に比して遙かに過剰存在するを以て、近似的には  $\text{LiCl}$  の全濃度を以て置換するも差支なし。此等の値を用ひて

$$K = 2.60 \times 10^{-9}$$

を得。同様に No. 2—10 につきて計算せる結果は第一表第十行に見るを得べし。其結果を見るに、 $\text{LiCl}$  の濃度の極端に大なるか小なるかの場合を除き  $0.05n$  乃至  $1n$  の範圍に於ては、No. 4 が何等かの誤謬に依り特殊の値を有する外、何れも  $(2.6 \sim 4.9) \times 10^{-9}$  (平均  $3.98 \times 10^{-9}$ ) にして、かかる計算としては甚だ満足す可き一致を示したり。

但  $\text{Cu}$  の濃度異なる場合は No. 12, 13 に示す如く、其結果は前例程満足す可らざるが如し。

同様の計算を  $\text{CuCl}_2$ - $\text{KCl}$  系の場合、 $\text{KClCl}_2$  なる錯鹽を生成すと假定すれば No. 17, 18 に對し  $0.994 \times 10^{-9}$  及び  $1.23 \times 10^{-9}$  にして、之亦甚だ満足す可き値なりとす。

又此結果よりすれば (2), (3) より、同一總濃度の銅溶液に於て  $\text{Cl}^-$  の濃度を異にすれば

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{CuCl}_2]_{\text{I}} [\text{Cl}^-]_{\text{I}}^2}{[\text{CuCl}_2]_{\text{II}} [\text{Cl}^-]_{\text{II}}^2}$$

$[\text{CuCl}_2]_{\text{I}} = [\text{CuCl}_2]_{\text{II}}$  の場合は、

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{I}}^2}{[\text{Cl}^-]_{\text{II}}^2}$$

故に銅を同量含む場合は  $[\text{Cl}^-]$  の大なる程析出電位は陰となり、 $[\text{Cl}^-]_{\text{I}} : [\text{Cl}^-]_{\text{II}} = 1 : 10$  の場合は、 $25^\circ\text{C}$  に於て、計算値は  $0.0837\text{V}$  なり。

之を實測値に比するに、	差	
No. 2	+0.03	) 0.119
No. 5	-0.056	
No. 7	-0.152	) 0.096
No. 12	-0.096	) 0.102
No. 13	-0.198	
No. 24	-0.051	) 0.079
No. 25	-0.130	

此結果は稍不満足なるも猶其關係を知るに足るべし。

次に  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{MeCl}$  の錯鹽の水素イオン濃度との關係を見るに、No. 11 に示す如く、 $0.1\text{nLiCl}$  溶液に於て  $0.01\text{nH}_2\text{SO}_4$  を加ふれば、銅の析出電位は遙かに陽となる。則ち錯イオン減少して  $\text{Cu}^{2+}$  が遙かに増加することを示す。

次に  $\text{CuSO}_4 - \text{MeSO}_4 - (\text{NaCl})$  なる硫酸鹽の場合に就て見るに、 $\text{CuSO}_4$  と  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  は  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sodium cupric sulphate) を作る事は既に知られたる處なり。然るに  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の濃度  $0.1\text{n}$  及び  $1\text{n}$  なる No. 34, No. 36 を比するに、銅の析出電位の差は  $0.0145\text{V}$  に過ぎず。之鹽化物の場合と趣を異にす。第三表  $\text{CuSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  第四表  $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  系の場合にも、 $1\text{n}$  と  $0.1\text{n}$  との間の銅析電位差は、前者の場合  $0.018\text{V}$ 、後者の場合  $0.0115\text{V}$  なり。 $\text{CuSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  の場合は  $0.01\text{n}$  は稍不安定なるも  $0.030\text{V}$  を出でず。猶其析出電位を検するに、同一濃度の  $\text{MeCl}$  に比して常に陽なるを以て  $K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]^2}{[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2^{2-}]}$  の如き平衡の解離恒數は鹽化物の場合に比して遙かに大なる事を示すものならん。

次に No. 51 と 56、及び 54 と 57 に就きて水素イオンの影響を見るに、 $\text{CuSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  混合液に硫酸を加ふるに、trichloro cuprate の場合と

異り、 $\text{Cu}^{2+}$ を減じ、錯イオンを増加せしむる如き方向に作用す。換言すれば水素イオンは銅硫酸錯鹽の安定度を増す。

次に酸化銅アンモニア溶液に於ては、第五圖に示す如く、銅の析出は二段に起る。酸化銅アンモニアに於て知られしアンモニア錯鹽は tricupric tetra ammino oxide  $3\text{CuO}\cdot 4\text{NH}_3$  及び Cupric diammino oxide  $\text{CuO}\cdot 2\text{NH}_3$  なり。かくの如き點を考ふれば、其兩者共存するものとせば、第一段に於て、前者の分解析出起り、第二段に於て、後者の分解析出起る事も想像し得られざるに非ず。かかる現象は今日迄認め得ざりしものなれど本報に於ては、其事實の報告に止む可し。

#### 極大電流及び極大電位の理論的考察

電解の際に、特定の電壓に於て極大電流を認めたるは、例無きに非るも、其多くは、電極に於て生じたる沈澱薄層に依るものの如し。従つて、かかる際は電解電壓を逆に減ずるも、極大電流を認むるを得ず。著者は、ニトロベンゼンを滴下水銀極を以つて還元する際に、特定電壓に對する極大電流を認め、而も其現象の可逆にして、逆に偏極電壓を減少する場合にも、全く以前と同一の經過に依りて、特定の電解に極大電流を生ず可きを認めたり。此場合に於ては、電極は滴下更新せらるるに依り、薄層生成若くは、Passivityに依るに非るは明かにして、陰極が陰に加電壓せらるる場合にニトロベンゼンは電極より反撥せらるる、反吸着 (Desorption) の現象に依るべきことを論斷したり。(M. Shikata; Trans. Farad. Soc. 21, p. 42—52, 1925. 日本農藝化學會誌第一卷、第八號 534—551 大正十四年) 其後 E. B. Sanigar (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 46, p. 549, 1925) は滴下水銀極を用ひ、銀シアン錯酸鹽を電解して、特定電壓に於ける、極大電流を認めて、其原因が銀錯イオンの反吸着に依るものなる所以を更に證明したり。其精細に就ては、拙著前掲報文に於て論じたるを以

て再説せず。唯本實驗結果を説明する爲、其要旨を摘記し、猶ニトロベンゼンの場合との異同を論じ、前掲報文の缺を補はんとす。

前述の如く、水銀電極に於ける極大電流は、析出金屬又は被還元物質が水銀極の或程度以上に陰荷電せられし場合に水銀により排撃せられ若くは、電極に接近する事困難となりし場合に認めらるる現象なるを以て、當該イオン又は被還元物質は陰荷電を有するを要す。此故を以て、電解還元の場合、アルデヒド、ケトン等電氣的中性の化合物の還元の場合(例へば志方館、有機化合物還元壓研究、第一報、日本農藝化學會誌第二卷第廿三號 p. 610 参照)に於ては認め難く、ニコチン酸(日本農藝化學會誌投稿)の場合に於て之を認め得たるが如き、此關係を示すものなり。鉛イオンの極大電流に就ては、既に Sanigar (前掲) は  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  に於て認め、P. Herasymenko [Redukce uranylových solí na kapkově katódě (Chemické Listy, p. 19, p. 172, 1925)] はウラン鹽( $\text{UO}_2\text{SO}_4$ )の還元の際に之を認めたり。然れども Plumbate, Zincate の場合には、之を認め得ざりしを以て、鉛イオンの存在が必然的に極大電流を與へるものに非ず。唯金屬イオンの析出の場合に極大電流を認むる場合には直ちに鉛イオンの存否を考慮す可きなり。

次に銅の場合に就て考ふるに、 $\text{Cu}^{2+}$  の存在は約  $10^{-7}\text{mol}$  迄は、ポーラログラムの波に依りて其存在を知り得べし。然るに No. 3 の如き場合に銅の析出電位より計算せる  $\text{Cu}^{2+}$  の濃度は  $9.14 \times 10^{-9}$  にして、No. 7 の如きは  $2.19 \times 10^{-14}\text{n}$  に過ぎず。かかる微量の銅の析出は、本實驗に於て何等の波を與へざる可きを以て、かかる場合の銅の析出は、 $\text{CuCl}_2$  鉛イオンの分解に依るものなり。(其變化が  $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$  となるか、鉛イオンが分解して、直ちに金屬銅を生ずるやは論ぜず)故に、或電壓以上に於て、 $\text{CuCl}_2$  が陰極の陰荷電によりて排撃せらるる時は電壓の増大

と共に、反つて析出する銅を減じ、電流の減少を來たす。かくして極大の後に極小電流を認むるなり。極小電流に於ては、電流計の振動も多くの場合に極小となり、水銀溶液界面に於ける電位差の消滅を示す。之れ所謂 Absolute zero potential なり。Absolute zero potential の移動と吸着との關係は前報文に於て既に論じたるを以て、再録せざるも、前報文に於て論じたる理論は好く銅の場合にも適用し得べく、之に依りて前掲理論の更に其論據を得たるを感ずるのみ。

今本實驗に於ける、極小電流の位置は、決定し難き場合少からず、且不安定なるも、多くの場合に極小振幅に一致するものにして、之を以て絶對零位と解するを得べし。(第五圖 No. 66 の如く二個の極小ある場合に就ては猶考慮の必要あり)。而して絶對零位は通常  $-0.560V$  なれば、本實驗に於ては、多くの場合  $CuCl_2$  の存在が絶對零位を常に陽ならしめ、著しき場合は、其影響約  $0.300V$  に及ぶ。而して、 $CuCl_2$  の増加は、絶對零位を一層陽ならしむる傾向を認むるを得べし。

極大電流の大いさは、ニトロベンゼンの場合は、中性鹽の濃度が或程度迄は増大するに従ひて大となりしに反し、銅の場合は、 $2nKCl$ ,  $4nLiCl$  の如く濃度が大となり従つて、 $CuCl_2$  の濃度が増大すれば反つて減少す。此現象は、前者はニトロベンゼンの中性鹽に依る鹽析作用なるに反し、後者は平衡の移動に依り  $CuCl_2$  の濃度を増大し、従つて絶對零位を益、陽ならしめ、其結果絶對零位が析出電位に接近し、電解電流の未だ増加せざるに先ちて、反吸着現象を呈する爲めと解するを得べし。此故を以て、 $CuCl_2$  の増加が必ずしも極大電流の増加を來さざるものと考ふるを得べし。

最後に飽和曲線の高さに就て考慮するに、飽和曲線は  $Cu^{++}$  イオンの電極に於て消滅するに従ひて、四圍より擴散し來るに依るものなれば、



之れに關係する因子は、

1. 電極四圍の  $\text{Cu}^{++}$  イオンの濃度
2. 電極四圍の  $\text{CuCl}_2$  イオンの濃度  
(平衡に水素イオンの濃度が影響すれば其影響も考慮するを要す。)
3. 溶液中、中性鹽の濃度
4. 溶液の粘度

にして、 $\text{LiCl}$  が増加すれば、 $\text{Cu}^{++}$  を減するを以て飽和曲線は小となり、反吸着に依り、四圍の  $\text{CuCl}_2$  の濃度減小すれば、飽和曲線小となり、溶液が  $3n$ ,  $4n$  の場合と云ふ如く、粘度大なる時は、飽和曲線の高さは小となる。

此記載は、實驗と好く一致する所なり。

前報文銅の微量分析の場合、硫酸基の濃度を一定にして行ひたり。かかる場合に於ては、銅の析出電位と飽和曲線の高さを、既知濃度のものにつきて行へば未知濃度のものも之と比較對照して銅の定量を行ひ得る事は之に依りても知られ得べし。

猶銅溶液の錯鹽生成並びに極大電流現象は銅の電鍍、電鑄並びに電氣精鍊の場合にも考慮すべき因子なりと信ず。

## 摘 要

- (1) ポーログラフ及び滴下水限極に依りて、銅錯イオンの析出電位を測定したり。
- (2) 電解は、 $\text{CuCl}_2$ - $\text{LiCl}$  系、 $\text{CuCl}_2$ - $\text{KCl}$  系、 $\text{CuCl}_2$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$  系、 $\text{CuCl}_2$ - $(\text{NaCl})$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$  系、 $\text{CuCl}$ - $\text{Al}_2\text{SO}_4$  系、 $\text{CuCl}_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  系、 $\text{CuSO}_4$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$  系、酸化ンモニア溶液に就て行ひたり。

(3) 銅鹽化錯鹽の場合には,  $\text{CuCl}_2\text{-Cl}'$  の生成を假定して其析出電位より, 平衡恒數  $K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}']^2}{[\text{CuCl}_2]}$  を算出せり。

銅の同一濃度に對し  $\text{LiCl}$  の濃度  $0.05n$  より,  $1n$  の範圍に於ては,  $K = (2.6 \sim 4.9) \times 10^{-9}$  (平均  $3.98 \times 10^{-9}$ ) にして,  $\text{KCl}$  の場合は,  $0.1n$  及び  $1n$  に對し,  $0.994 \times 10^{-9}$  及び  $1.26 \times 10^{-9}$  なり。之の結果より,  $\text{CuCl}_2\text{-Cl}'$  の生成は證明せられたり。

(4)  $\text{CuSO}_4\text{MeSO}_4$  の場合は,  $\text{SO}_4$  の  $\text{Cu}$  の析出電位に對する影響は鹽化物に比して遙かに小なり。而して析出電位も後者より陽なるを以て,  $K$  の値は鹽化物の場合より大ならん。

(5) 銅の析出の場合には, 特定電位に對する極大及び極小電流を認め, 其原因を錯イオンに歸したり。

(6) 極大現象・絶對零位等の關係に考察を加へたり。

(化學研究所 研究室)