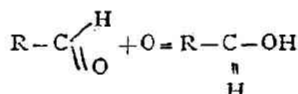


フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

竹 上 四 郎

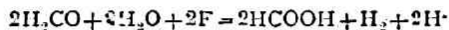
緒 論

水溶液中に於て起る酸化還元の反應の機構は餘り明瞭に知られて居ない。無機物の或物はその機構が電荷の交換と云ふ事によつて簡単に説明出来るのであるが文献に挙げられてある有機物質の酸化還元機構はしかく簡単に説明出来ない。例へばアルデヒドのカーボニール基がカーボキシル基に酸化される場合を例にとると



なる變化に於て如何なる機構によつて酸素が炭素と水素との間へ入り込むて行くかと云ふ問題に對しては簡単な説明は下し難い様に思はれる。

かゝる問題の解決に近づく爲には其物質の電氣的舉動を研究するのがよいと考えられる。何となれば電氣的の酸化又は還元に於ては主として電荷がこれに關與し他の物質が反應に關與する事が少いからである。かゝる考の下にフォルムアルデヒドの電氣的酸化を行つた結果を調べてみると甚だ興味ある事實を發見するのである。⁽¹⁾即ち銅又は銀を陽極としてフォルムアルデヒドを電氣的に酸化すると或一定のポテンチアルの範圍に於て陽極から水素を發生するのである。この變化は次の式に相當する。



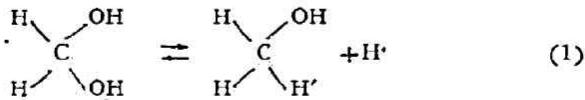
G. Löse Kann ⁽²⁾によればフォルムアルデヒドは水溶液中に於て水化物の形 CO_2

(1) E. Müller u.F. Hochstetter, Z. Elektrochem. 20, 267 1914; Hochstetter u. Berthelen, Dissertation Dresden (1919)

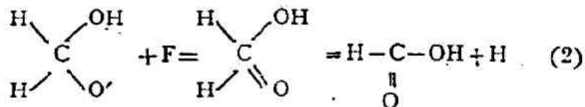
(2) C. Löse Kann, Chem. Ztg. 1408 (1890)

(128) (竹上四郎)・ フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

(OH)₂ をとる。又 H. u. A. Euler⁽⁵⁾ によればフォルムアルデヒドは一つの弱酸であつて鹽基と鹽を作る性質をもつて居る。故にこのものはアルカリ溶液に於て次の様な電離を起す。



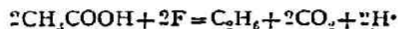
この $\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}'$ が陽極に於て放電して先づ一種の中間體を生ずる。この中間體は次の式で示す様に炭素原子が過飽和の状態にあるが故に水素一個を突き離して安定な蟻酸になるのである。突き離された水素原子は他の水素原子と結合して水素瓦斯となる。



但しこの中間體の分解はそれが一定の濃度を有して居る時に於てのみ起るのであつて、それ以下の濃度に於ては唯或觸媒の存在に於てのみ起るのである。

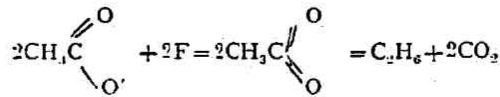
この考へ方ではフォルムアルデヒドの酸化は酸素を受入れる事ではなくして水素を突き離す事である。

フォルムアルデヒドのアルカリ溶液に於ける電氣的酸化は醋酸の電氣的酸化と甚だよく似て居る。醋酸を電氣的に酸化すると

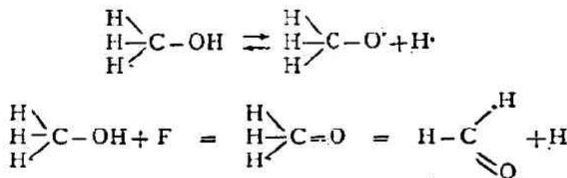


なる反應を生ずるがこの際何が故に硫酸の電解の場合の如く $\text{CH}_3\text{COO}'$ なるイオンが陽極に於て放電して直ちに水と反應して再び醋酸を生じ一方陽極から酸素を發生しないかと云ふ様な疑問は上述のフォルムアルデヒドの場合と同様に五價の炭素原子を有する中間體を假想すると説明が出来る。

(5) H. u. A. Euler, Ber 38, 2551 1905; 39, 39, 1906

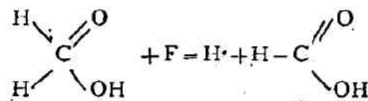


E. Müller はこの假想的の中間體にオキシ體なる名稱を與へて居るのであるがこのオキシ體を用ふる事によつて、より有機化合物の電氣的酸化還元の際に起る現象を説明しうる場合が多々ある。例へばメチルアルコールのアルカリ溶液を電氣的に酸化するとフォルムアルデヒドの場合と同様の考へ方によつて水素を發生する事が豫期される。



事實水素瓦斯が發生するのである。⁽⁴⁾

フォルムアルデヒドの電氣的酸化は容易に考へる事の出来る二つの機構によつて起る。その一つは式 (2) で示される様な水素發生の伴ふ電氣的酸化と今一つは水素發生を伴はずして蟻酸を生ずる酸化である。それは $\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}^\cdot$ が陽極で放電すると前述の様なオキシ體を生ずるのであるが、この中間體が分解を起すよりも早く次の様な酸化を起す場合である。



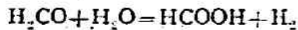
即ちこゝに水素瓦斯の發生を伴はない酸化が起る。その例としては白金を陽極として使用する場合を擧げることが出来る。

尙又フォルムアルデヒドを電解する際には電極に用ひられる金属が接觸的に酸化に關與する。ロヂウム金属を或狀態に於てフォルムアルデヒドのアルカリ溶液

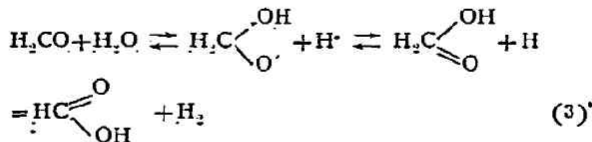
(4) E. Müller u. F. Hochstetter, Z. Elektrochem. 20, 367 (1914)

(130) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

中に投入して見るとよく分る通り盛に水素を發生して接觸的酸化を起すのである。この事實は僅ながら銅に就ても認められる。即ち



なる反應が接觸的に起るのである。この接觸的酸化は次の様な機構によつて起るものと考へられる。



即ち水素イオンが $\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}^{\cdot}$ を酸化するのであつて内部的酸化とも云ふべきものである。

フォルムアルデヒドのアルカリ溶液に於ける電氣的酸化に於ては大體上に述べた様な三種類の機構が考へられるのであるが陽極に用ふる金属が中間體の分解を促進する觸媒であつてその分解速度が中間體生成の速度よりも大なる時は全部が水素の發生を伴ふ酸化になつてしまう。

以上述べた様に五價の炭素を含む中間體を假定すると種々の酸化の現象を巧に説明することが出来る。然しながらこれは一種の假想的物質であつて此者が存在すると云ふ證據はないのである。尙又接觸的酸化の機構に就てはもつと立入つた説明が要求される。

化合物の構造に始めて新しい原子説を適用しようと試みたのは G. N. Lewis⁽⁵⁾ であつて其後 W. A. Noyes⁽⁶⁾, I. Langmuir⁽⁷⁾, C. A. Knorr⁽⁸⁾, L. Pauling⁽⁹⁾ 等によつて種々の方面からこの問題について研究せられ其結果原子構造の説は元素の一般

(5) J. Amer. Chem. Soc. 38, 772 (1916)

(6) J. Amer. Chem. Soc. 39, 879 (1917)

(7) J. Amer. Chem. Soc. 41, 838, 1543 (1919)

(8) Z. anorg. u. allg. Chem. 129, 109 (1923)

(9) J. Amer. Chem. Soc. 48, 1133 (1926)

的性質及び元素相互間の關係を満足なる方法によつて説明しうるのみならず化合物の生成、構造等に関しても事實をよく説明しうるものであるとして一般に認められる様になつたのは周知の事柄である。E. Müller⁽¹⁰⁾ は之等の人々の説を取入れて主として有機化合物の電氣的酸化還元の機構を説明する爲に一つの説を出してアセトンの電氣的還元を例にとりその還元の機構の説明を試みた。それによると分離する事の出来ない中間體を假定する事なく簡單な有機化合物の電氣的舉動をより深く洞察する事が出来る。即ちこの説明の仕方に従へば何が故にフォルムアルデヒドは或場合には陽極に於て電氣的に酸化され又或場合には接觸的に酸化されるのであろうかと云ふ事に對しても或程度の回答を與へ得る様に思はれる。著者のこの研究問題に於ては Müller の説と化學式の書表し方に對する規約についての了解を必要とするが故に次にその大略を述べる。

原子の外圍の價電子を點を以て表す。例へば水素及び酸素の原子は次の様に書かれる。

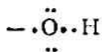


而してその化合物なる水は



と書かれる。この例に於て見る如く二個の元素記號の間に記された點は兩元素に共通の電子であるから水素は二個酸素は八個の電子を有する様になり各原子は不働氣體型になつて居る。即ち各原子が電子飽和の状態となつて安定な化合物を生ずるのである。

又もしも一つの原子又は原子團がその原子又は原子團中に存在する本來の電子の数の和よりも多く電子を有する時にはこの過剰の電子は短線をもつて表される。これ即ち陰イオンである。例へば水酸イオンは次の様に書かれる。



(10) Z. Elektrochem. 33, 253 (1927)

(132) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

これと反對に本來の電子數よりも少い時には小圓を以て表される。水素イオンは故に次の様に書かれる。



電解酸化還元の際に起る反應は屢々溶液中の或物質が電極に用ひられた金屬に吸着されると云ふ事が原因となる。かゝる場合の變化の機構を簡單に取あつかう爲に電極の金屬を一價と假定しその原子を $M\cdot$ で表す。一體 $M\cdot$ の如く外圍に一個しか電子を有して居ない原子が獨立して存在すると云ふ事即ち一つの原子が電子不飽和の状態に於て存在すると云ふ事は或移り變りの瞬間を除いては許されない。然しながら結晶性の金屬に於て各原子が電子によつて飽和されて一つの大きな分子を形成する様に集合する場合にはその中に $M\cdot$ なるものを考へてもよい。かゝる金屬の表面に於ては金屬原子の有する電子が溶液中に生じた電子不飽和の原子の圈を滿して結局この電子が金屬原子にも屬し又溶液中の物質の原子にも屬する様になりここに兩者の結合が起るのである。電極の表面に於ける金屬の原子を次の様な記號で表す。

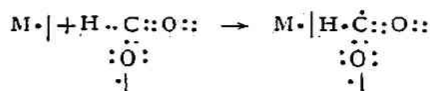


水素原子が電極に吸着される場合を考へてみると水素原子 $H\cdot$ なるものは其儘獨立して存在する事は出来ないが電極の表面に於ては金屬原子の電子を金屬原子と共有する事によつて存在しうる。この状態を次の様に書く。

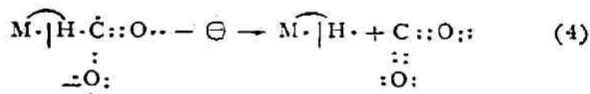


この結合は $H\cdot\cdot H$ の如き型の結合よりも結合力が弱い。

又或原子團中の或原子が特に選ばれて金屬に吸着されることがある。例へば蟻酸イオンが或金屬によつて吸着される際に水素原子が金屬に吸着されると考へるならば次の様に書き表す。

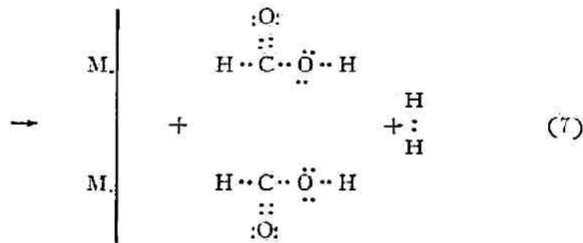
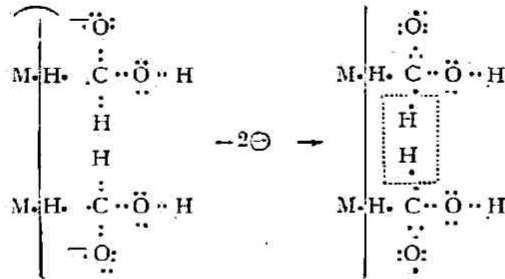
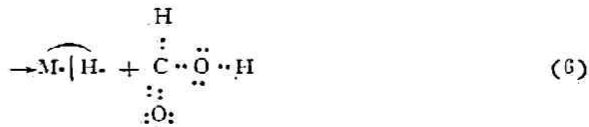


蟻酸の電氣的酸化に於ては低いポテンシャルの範圍に於ては陽極から決して水素を發生しない。然るにフオルムアルデヒドの場合は陽極として銅又は銀を用ふると低いポテンシャルの範圍に於て陽極から水素を發生するのである。而して陽極として白金を使用する時には水素は全然發生しない⁽¹¹⁾。この銅又は銀電極に於ける水素の發生は水素ポテンシャルよりも高いポテンシャルに於て起るのであるから、この水素は電極の表面又は内部に於て生成されるのではなくして電極からやゝ離れた場所に於て生成されるのであると云ふ事が考へられる。その水素發生の機構を考へて見ると先づ蟻酸の場合は蟻酸イオンに於ては水素原子が一個よりないから次の様な機構によつて CO_2 のみを生ずるのであろう。

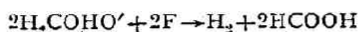
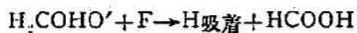

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} :: \text{O} :: \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} + \text{H}^\oplus \quad (5)$$
$$\text{M} \cdot \text{H} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \cdot \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \cdot \end{array} \rightarrow \text{M} \cdot \text{H} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \cdot \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \cdot \end{array}$$

——(原 報)——

(134) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て



水素瓦斯の發生は (7) に示すが如く二個の吸着された分子が衝突する事によつて起り、同時に蟻酸を遊離する。これは (6) に示された様に先づ水素原子が金屬によつて吸着せられ、この吸着された水素原子二個が結合して水素瓦斯となるのではなく (7) に於て見る如く電極から離れた場所に於て直接電極の金屬の作用をうける事なしに瓦斯狀の水素となるのであると考へられる。故に電極はこの際水素ポテンチアルを示さないのであらう。(6) 及 (7) を簡單な式で表すと夫々次の如くである。



次に銅電極を用ひてフォルムアルデヒドを酸化するとき溶液がアルカリ性の時に

—(原 報)—

於てのみ水素瓦斯を發生すると云ふ理由は、その爲には $\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}'$ が必要であるからである。而して $\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}'$ は式 (5) に於ける水素イオンの濃度がアルカリの水酸イオンの爲に減少し平衡が右の方へ移動するが故に、その濃度が増加すると考ふべきである。

白金電極を使用すると水素瓦斯を發生しないのであるから、この場合は (6) なる反應が起つて居るのである。

この (6) なる反應は蟻酸の酸化に於ける (4) の機構と甚だ類似して居るから次の様な事が豫期出来る。即ち蟻酸の電氣的酸化に際して陽極に海綿狀のロヂウムを使用すると陽極ポテンチアルと電流の強さが週期的に *Schwingung* を起すと云ふ注目すべき現象が⁽¹²⁾この白金陽極を用ひてフォルムアルデヒドを酸化する際にも起りはしないかと云ふ事が考へられる。

又或種の金屬を陽極に使用するならば (6) と (7) とが同時に起りはしないか、もしも同時に起るならば是等の反應の起る割合を定量的に知る事が望ましい。

以上は E. Müller の提唱した機構の考へ方によつて有機物質が電解される際に示す舉動を緒論に於て述べた様な考へ方よりももつと洞察的に考へうると云ふ一例を挙げたのであるが、此の如き種類の研究はそれ自體に於て充分の興味あるのみならず未だ教へらるる所甚だ僅なる水溶液中の酸化還元機構を明にすると云ふ大問題を完成に導く一助となるであろう。

本研究の目的とする所はフォルムアルデヒドのアルカリ溶液に於ける電氣的酸化に於て起る變化の機構を出來得る限りよく洞察することにある。尙又上に述べた一二の豫想が實際に起るであろうかと云ふ事に對する興味も實驗を行ふ一つの誘引であつた事は云ふ迄もない。

フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就ては既に述べた E. Müller u. Hochstet-

(12) E. Müller, Z. Elektrochem. 33, 561 (1927)

E. Müller u. S. Tanaka, Z. Elektrochem. 34, 256 (1928)

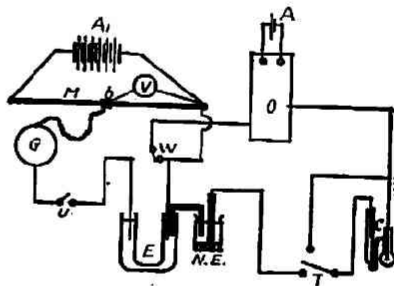
(136) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

ter 及び Hohstetter u. Besthelen の研究の外に G. Angelieff⁽¹³⁾ のやゝ系統的な研究がある。

實 驗 (共一)

實驗は先づ種々の金屬を陽極としてフォルムアルデヒドのアルカリ溶液の分解電壓を測定し、次に其結果より或特定のポテンチアルに於て電解を行ひ酸化生成物の定量的研究を行つた。分解電壓の測定は大略圖の如き装置を行つた。⁽¹⁴⁾

圖に於て A_1 , A は蓄電池; G はガルヴァノメーター; V はヴォルトメーター; M は滑動抵抗器; U , W , T はスイッチ $N. E.$ は標準カロメル電極; O はデカテンレオスタット; C は毛管電位計である。



電解槽としては容量約 25c.c. のU字形硝子管を用ひこれを恒温槽中で實驗中定

温度に保つた。陽極としては線狀の白金、パラジウム、ロチウム、金及び銀を夫々滑面及び海綿狀に於て實驗に供した。陰極には常に白金線を用ひた。

陽極ポテンチアルは Poggendorf の償却法によつて標準カロメル電極に對して測定された。各測定に於ては先づ陽極を溶液に没して未だ外部から電壓を加へない前に陽極のポテンチアルを測定しこれを靜止ポテンチアル (Ruh-Potential) とする。次に U なるスイッチを入れ滑動抵抗器を加減して小より大に漸次電壓を高め其際陽極ポテンチアルを測定する。各測定は電壓を加へ又は變じたる後五分にして行つた。電壓を或點迄あげた後は反對に大より小に電壓を變じ同様の測定を行つた。又必要に應じて電壓を變じつつ測定を續けて居る途中に電流を遮斷して陽極ポテンチアルを測定することもある。測定中は常にルーペを用ひて陽極

(13) Dissertation Dresden, 1924

(14) E. Müller, Elektrochemisches Praktikum, 4. Aufl. 97

(竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て (137)

に起る現象を細大もらす所なく観察した。以下表中 e は外部より加へた電壓 (ヴォルト) を i はガルヴァノメーターの振れ (ミリアンペア) を π は陽極ポテンチアルを表す。

フォルムアルデヒドはカールバウム會社製品を用ひ、これに少量の濃硫酸を加へて熱し、重合せる分子を分解せしめ、然る後蒸溜したものをを用ひた。フォルムアルデヒド水溶液中のフォルムアルデヒドの含有量は G. Romign⁽¹⁵⁾ に従つて沃素によつて測定した。

すべて實驗に供した溶液は 24% のフォルムアルデヒド溶液を冷却しつつこれに等量の 4N. 又は 8N. の水酸化ナトリウムを加へたものである。

實 驗 第 一

陽 極: 螺線狀に巻きたる滑面白金線長さ 50mm. 直徑 0.7mm.

電解液: 10c.c. 24% フォルムアルデヒド + 10c.c. 4N. NaOH

溫 度: 19°C.

第 一 表

	e	i	π	陽 極 の 観 察
静 止 ポ テ ン チ ア ル	0	0	-1.050	氣 體 の 發 生 な し, 以 下 同 様
	0.5	0.4	-0.695	
	1.0	1.2	-0.595	
	1.5	2.4	-0.521	
電 流 遮 断	0	0	-1.054	氣 泡 の 附 着 す る を 認 め 氣 體 發 生 す, 以 下 同 様
	2.0	2.2	-0.470	
	2.5	4.4	-0.401	
	3.0	5.0	-0.350	
	3.5	6.1	-0.316	
	4.0	7.5	-0.274	
	4.5	9.0	-0.190	
	5.0	8.3	+0.343	
	5.5	9.0	+0.328	
	6.0	10.8	+1.002	
	5.5	8.9	+0.991	
	5.0	7.5	+0.989	
	4.5	6.4	+0.980	

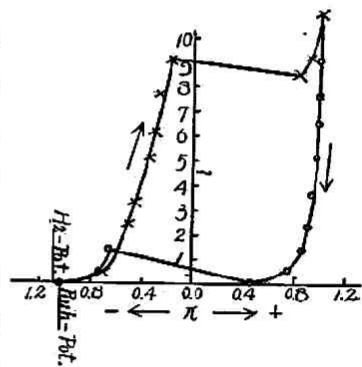
(15) Z. anal. Chem. 56, 19 (1897)

(138) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

電 流 遮 断	4.0	5.0	+0.959	氣體の發生殆ど止む 氣體の發生なし、以下同様
	3.5	3.6	+0.932	
	3.0	2.3	+0.893	
	2.5	1.3	+0.848	
	2.0	0.5	+0.746	
	1.5	0.02	+0.443	
	1.0	1.3	-0.675	
	0.5	0.4	-0.738	
	0	0	-1.030	

極大電流密度 $D_A = 0.083 \text{ mA/mm}^2$

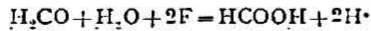
この測定の結果を i を垂直軸に π を水平軸に取つて圖示すると第一圖の様に
なる。結果を通覽すると 2N. NaOH の水素ポテンシャルは標準カロメル電極に對
し約 -1.105 であるから靜止ポテンシャル及び電流遮断後のポテンシャルは水素
ポテンシャルに甚近くやゝそれよりも高いポテンシャルを示して居る。外部から
電壓を加へこれを次第に高める時は第一圖に於て見る様に電流電壓曲線は次第に
上昇するが、この上昇は或一定のポテンシャル及び或一定の電流の強さに於て突
然止る。この點迄が本研究に於て重要な部分であつて、この點を電流密度極大の
點として、これを D_A で表す。この點に達すれば外部からの電壓を高めることな
しに突然電流の強さが減少し同時に陽極ポテ
ンシャルは非常に高い點に移る。然る後に尙電壓
を漸次高めると再び電流の強さは増加して曲線
は上昇するのである。この高いポテンシャルの
部分に於ては電極の性質が既に變化して居るの
であるからその觀測は本研究には直接の重要さ
を持つて居ないがこの部分に於て外部からの電
壓を漸次減少せしめると電流の強さもこれに應
じて減少し或點に至ると殆ど電流の通過を見な
くなり、その點から再び跳躍的に低いポテンチ
アルに移る。而して其後は最初の曲線に近く最初の曲線と同種類の曲線に従つて
電流の強さの減少があると云ふ點に興味がある。



第一圖

(竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て (139)

滑面の白金を陽極として使用する際には低いポテンシャルの範囲に於ては全然水素の發生を伴はない。即ちこの部分に於ては



なる反應が起つて居るのである。此事は海綿狀白金を使用してもアルカリの濃度を變じても同様である。それは實驗第二、第三及び第四によつて示される。

測定の道程に於て一度電流を遮斷して陽極ポテンシャルを測定し又最後に電流を切斷した後に同じく陽極ポテンシャルを測定した。之等の値は靜止ポテンシャルと殆ど一致するから電極の表面には本質的の變化が起つて居ない事が分る。

實 驗 第 二

陽 極：白金點を附着せる白金線、長さ 7mm. 直徑 0.7mm.

電解液：10c.c. 24% フォルムアルデヒド + 10cc. 4N. NaOH

溫 度：19°C.

第 二 表

	e	i	η	陽 極 の 觀 察
靜止ポテンシャル	0	0	-1.059	氣體發生せず、以下同様
	0.5	0.6	-0.825	
	1.0	1.5	-0.768	
	1.5	2.6	-0.728	
電 流 遮 斷	0	0	-1.062	弱き氣體の發生あり、以下同様
	2.0	3.5	-0.703	
	2.5	4.7	-0.673	
	3.0	6.5	-0.631	
	3.5	7.3	-0.589	
	4.0	9.0	-0.555	
	4.5	10.1	-0.518	
	5.0	11.4	-0.473	
	5.5	12.7	-0.400	
	6.0	13.5	-0.189	
	6.5	13.9	-0.084	
	7.0	15.5	+0.105	
	7.5	13.7	+1.347	
	8.0	14.5	+1.494	
	8.5	15.7	+1.578	
	8.0	14.3	+1.572	
	7.5	13.9	+1.549	

(140) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

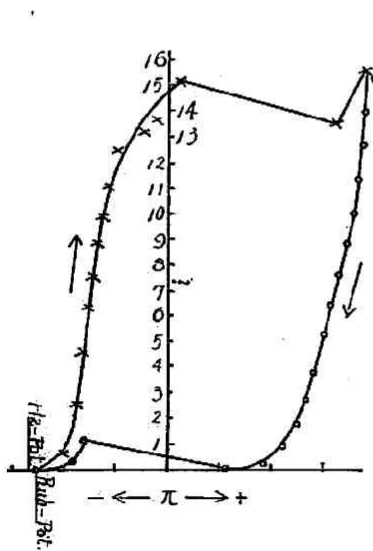
7.0	11.6	+1.515
6.5	10.3	+1.473
6.0	9.0	+1.410
5.5	7.8	+1.347
5.0	6.6	+1.284
4.5	5.4	+1.237
4.0	3.9	+1.163
3.5	2.8	+1.107
3.0	1.8	+1.021
2.5	0.9	+0.926
2.0	0.2	+0.778
1.5	0.0	+0.463
1.0	1.1	-0.673
0.5	0.3	-0.736
0	0.	-1.039

電 流 遮 断

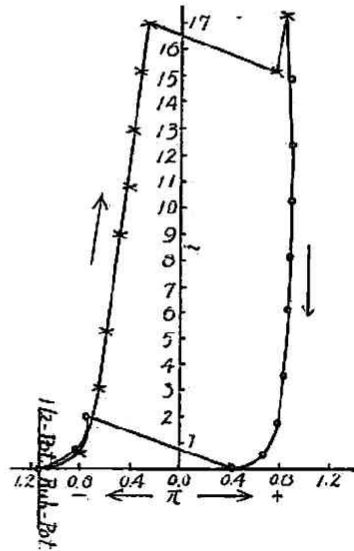
氣體の發生甚だ微弱となる
發生殆ど止む
全く止む、以下同様

$$D_A = 1.020 \pi A / \text{cm}^2$$

此測定の結果は第二圖によつて示される、曲線の形は定性的には實驗第一の場合と同様である。唯第二回目の跳躍をしたる後の曲線が第一圖に於ては最初の曲線の左方に位し第二圖に於ては右方に位して居る。此事柄及び極大電流密度が實驗第一の場合よりもはるかに大であると云ふ事に関しては後に他の實驗の場合と



第 二 圖



第 三 圖

總括して述べる。尙又最初の曲線が實驗第一の場合よりも垂直に近い事も注意すべき事である。

實 験 第 三

陽 極: 滑面白金線。長さ 50mm. 直径 0.7mm.

電解液: 10c.c. 24% フォルムアルデヒド + 10c.c. 8N. NaOH

溫 度: 20°C.

第 三 表

	e	i	ε	陽 極 の 観 察
静 止 ポ テ ン シ ア ル	0	0	-1.147	氣 體 の 發 生 な し, 以 下 同 様
	0.5	0.7	-0.800	
	1.0	1.9	-0.707	
	1.5	3.2	-0.652	
電 流 遮 断	0	0	-1.136	氣 體 發 生 す, 以 下 同 様
	2.0	5.5	-0.604	
	2.5	7.3	-0.547	
	3.0	9.3	-0.484	
	3.5	11.2	-0.412	
	4.0	13.5	-0.379	
	4.5	15.7	-0.341	
	5.0	17.7	-0.265	
	5.5	15.8	+0.736	
	6.0	18.0	+0.821	
	5.5	15.5	+0.848	氣 體 の 發 生 止 む, 以 下 同 様
	5.0	12.9	+0.858	
	4.5	10.7	+0.858	
	4.0	8.6	+0.850	
	3.5	6.4	+0.833	
	3.0	3.7	+0.793	
	2.5	1.9	+0.754	
	2.0	0.6	+0.644	
	1.5	0.04	+0.408	
	1.0	2.1	-0.757	
遮 断	0.5	0.8	-0.821	
	0	0	-1.140	

$$D_A = 0.163 \frac{m_A}{m_m}$$

第三圖はこの結果を圖示したものである。アルカリの濃度が増加すると第一回目の跳躍を生ずる際の電流密度が増加する事は第三圖と第一圖とを比較して見るとよく分る。

(142) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

實驗 第四

陽 極: 白金黒を附着せる白金線、長さ 6mm. 直徑 0.7mm.

電解液: 10c.c. 24% フォルムアルデヒド + 10c.c. 8N. NaOH

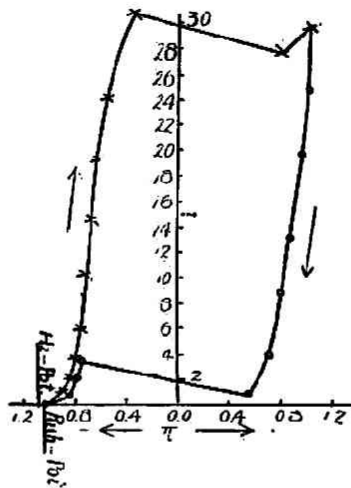
溫 度: 20°C.

第 四 表

	ϵ	δ	η	陽 極 の 観 察
静 止 ポ テ ン チ ア ル	0	0	-1.140	氣 體 發 生 せ ず, 以 下 同 様
	0.5	0.9	-0.879	
	1.0	2.1	-0.835	
	1.5	3.7	-0.800	
	0	0	-1.142	
電 流 遮 断	2.0	6.0	-0.768	氣 體 發 生 す, 以 下 同 様
	2.5	8.0	-0.741	
	3.0	10.3	-0.715	
	4.0	14.6	-0.697	
	5.0	19.4	-0.612	
	6.0	24.3	-0.547	
	7.0	31.0	-0.358	
	7.5	28.0	+0.842	
	8.0	30.0	+1.052	
	7.0	25.0	+1.040	
	6.0	20.0	+0.983	
	5.0	13.3	+0.894	
	4.0	9.0	+0.835	
	3.0	4.0	+0.736	
	2.0	0.9	+0.868	
電 流 遮 断	1.5	3.6	-0.745	氣 體 の 發 生 止 む, 以 下 同 様
	1.0	2.1	-0.778	
	0.5	0.7	-0.842	
	0	0	-1.136	

$$D_A = 2.330 \text{ m}^2/\text{mm}^2$$

この結果は第四圖によつて圖示される。



第四圖

實驗第五

陽極：滑面パラジウム線、長さ 10mm、直徑 0.7mm.

電解液：10c.c. 24% フォルムアルデヒド + 10c.c. 4N. NaOH

温度：18°C.

第五表

	e	i	π	陽極の觀察
静止ポテンチアル	0	0	-1.060	氣體の發生なし、以下同様
	0.5	0.2	-0.568	
	0.8	0.4	-0.442	
	1.1	0.8	-0.393	
電流遮斷	1.4	1.4	-0.337	氣泡附着す、以下同様
	0	0	-1.056	
	1.7	1.8	-0.253	(氣體發生せず) 氣泡附着す、以下同様
	2.0	2.0	-0.126	
	2.3	2.6	-0.080	
	2.6	3.2	-0.043	
	2.9	3.3	-0.032	
	3.5	5.1	-0.000	
	4.0	6.1	+0.025	
	4.5	7.4	+0.031	
				氣泡の附着止む、以下同様

—(原報)—

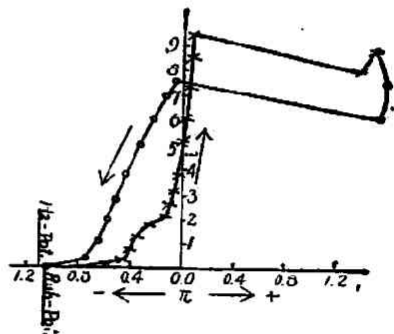
(144) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

	5.0	8.4	+0.080	陽極黒變す
	5.5	9.4	+0.105	
	6.0	8.0	+1.410	氣體發生す、以下同様
	6.5	8.8	+1.515	
	6.0	7.5	+1.630	
	5.5	6.1	+1.578	
	5.0	5.2	+1.536	
	4.5	7.5	-0.063	氣體の發生止む、以下同様
	4.0	6.9	-0.126	(陽極の色黒にもどる)
	3.5	6.0	-0.216	
	3.0	5.0	-0.316	
	2.5	3.8	-0.442	
	2.0	2.8	-0.505	
	1.1	2.0	-0.568	
	1.0	1.1	-0.652	
	0.5	0.4	-0.743	
電 流 遮 断	0	0	-1.064	

$$D_A = 0.433 \text{ mA / mA}^2$$

此實驗の結果は第五圖によつて圖示される。滑面パラジウムを陽極として使用する際は外部から電壓を加へなければ氣體の發生を見ないが電壓を加へると低いポテンシャルの範圍に於て甚だ僅ながら氣體が電極に附着する。即ちパラジウム電極に於ては白金電極に於て専ら起る水素の發生を伴はない酸化の外に水素の發生を伴ふ酸化が同時に起る。高いポテンシャルに跳躍した後に時は電極が黒變するのが認められる。これは電極の表面が酸化物で覆はれる爲である。再び低いポテンシャルに跳躍した後に於ては電極の色及び光澤は全く元の通になる。

この實驗を數回繰返へすと或場合には低いポテンシャルの範圍の曲線に一つの判然たるクエツクを生ずる事がある。如何なる情況によつて之が生ずるか又何故にかゝるクエツクを生ずるかは不明である。



第五圖

實驗第六

陽 極： パラジウム黒を附着せる白金線、長さ 2mm. 直徑 0.7 mm.

(竹上四郎) フォルムアルデヒドの電気的酸化に就て (145)

電解液: 10c.c. 24% フォルムアルデヒド + 10c.c. 4N.N.OH

温度: 19°C.

第 六 表

	e	i	π	陽極の観察
停止ポテンチアル	0	0	-1.638	氣體の發生なし
	0.3	0.2	-0.774	微弱なる發生あり, 以下同様
	0.6	0.5	-0.686	
	0.9	1.0	-0.631	
	1.2	1.4	-0.568	
	1.5	2.0	-0.547	發生やゝ強くなる, 以下同様
電流遮断	2.0	2.9	-0.501	
	0	0	-1.031	(發生せず)
	2.5	3.9	-0.452	強き氣體の發生あり, 以下同様
	3.0	5.2	-0.421	
	3.5	6.5	-0.379	
	4.0	7.8	-0.337	
	4.5	9.0	-0.288	
	5.0	9.9	-0.252	
	5.5	11.1	-0.189	
	6.0	12.3	-0.147	
	6.5	13.6	-0.105	發生弱くなる
	7.0	14.9	-0.042	
	7.5	16.1	+0.021	
	8.0	13.7	+1.599	
	8.5	14.7	+1.641	
	8.0	13.4	+1.610	
	7.0	10.9	+1.536	
	6.0	8.3	+1.432	
	5.0	6.1	+1.368	氣體の發生止む, 以下同様
	4.0	3.4	+1.241	
	3.0	1.6	+1.115	
	2.0	0.3	+0.757	
電流遮断	1.5	0.1	+0.359	氣體發生す, 以下同様
	1.0	0.9	-0.589	
	0.5	0.2	-0.694	
	0	0	-1.020	發生せず

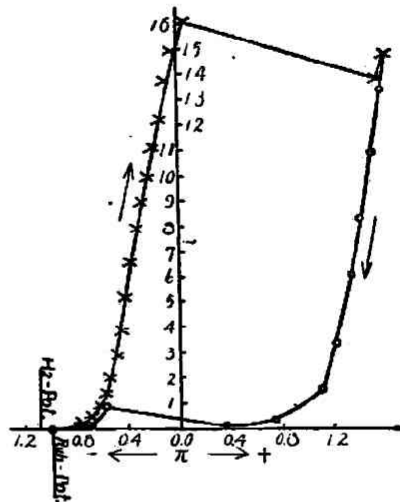
$$D_A = 3.710 \text{ mA} / \text{mA}^2$$

白金にパラジウム黒を附着せしめるには 0.25 グラムの $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{aq.}$ を少量の鹽酸に溶解してこれに 40c.c. の水を加へこの溶液を用ひて電流密度約 0.007 A/cm^2 で約 10 分間白金上にパラジウムを沈着させた。

この實驗の結果は第六圖によつて圖示される。滑面パラジウムを用ふる場合とパラジウム黒を電極とする場合と定性的に等しい結果を生ずるが低いポテンチア

(146) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

ルの範圍に於ける氣體の發生量に就ては非常な差がある。即ちパラジウム黒の場合
 合は多量の氣體を發生するが滑面の場合
 は微量である。この氣體發生量の差が表面積
 の差によつて生ずるか、又は電極の性質の
 差によつて生ずるかと云ふ事は發生する水
 素の定量を行ひ、一方に於て兩電極の表面
 積を測定すれば判明する譯であるが、滑面
 パラジウム電極から發生する水素は殆ど測
 定し難い程微量であり、且兩電極の表面積
 の比較と云ふ事は兩電極に於ける極大電流
 密度を比較するより外に方法がないから、
 この問題を明にする事は一寸困難である。



第六圖

假に極大電流密度の差が表面積の差のみか
 ら來るものとすれば表面積はパラジウム黒電極の方が約 8.5 倍大である。然るに
 氣體發生量の差は到底 1:8.5 の比ではない様に觀察される。かように考へると
 水素發生量の差は表面積の差のみから來るのではなくしてパラジウム黒の方が水
 素の發生を伴ふ酸化を起すのに都合がよいと云ふ原因からも來て居ると思はなけ
 ればならない。

實驗第七

陽 極: 滑面パラジウム線、長さ 10mm、直徑 0.7mm

電解液: 10c.c. 21% フォルムアルデヒド + 10c.c. 8N. NaOH

溫 度: 21°C.

第七表

	e	i	π	陽 極 の 觀 察
靜止ポテンシャル	0	0	-1.133	氣體の發生なし

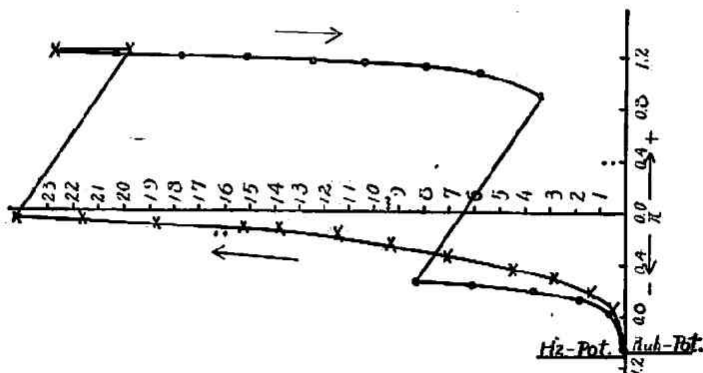
—(原 報)—

(竹上四郎) フォルムアルデヒドの電気的酸化に就て (147)

電 流 遮 断	0.5	0.4	-0.757	気泡附着す 極く微弱なる氣體の發生あり 以下同様 (氣體發生せず) 微弱なる發生あり、以下同様
	1.0	1.4	-0.631	
	1.5	2.8	-0.574	
	0	0	-1.147	
	2.0	4.4	-0.473	
	2.5	7.0	-0.357	
	3.0	9.2	-0.261	
	3.5	11.3	-0.189	
	4.0	13.6	-0.147	
	4.5	15.1	-0.126	
	5.0	18.5	-0.099	
	5.5	21.3	-0.080	
	6.0	24.0	-0.063	
	6.5	19.5	+1.232	
	7.0	22.5	+1.271	
	6.5	20.0	+1.250	發生やゝ強し、陽極黒變す 以下同様
	6.0	17.5	+1.229	
	5.5	14.9	+1.216	
	5.0	12.3	+1.195	
	4.5	10.2	+1.178	
	4.0	7.8	+1.149	
	3.5	5.7	+1.111	
	3.0	3.3	+0.926	
	2.5	8.2	-0.547	
	2.0	5.9	-0.538	
電 流 遮 断	1.5	3.6	-0.621	微弱なる發生あり、陽極の色 元にもどる、以下同様
	1.0	1.8	-0.699	
	0.5	0.6	-0.870	
	0	0	-1.157	
	0	0	-1.157	

$$D_A = 1.106 \text{ mA} / \text{min}^2$$

第七圖はこの結果を示したものである。



第 七 圖

—(原 報)—

(148) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

実験第八

陽 極: パラジウム黒を附着せる白金線、長さ 2mm. 直径 0.7mm.

電解液: 10c.c. 24% フォルムアルデヒド+10c.c. 8N.NaOH

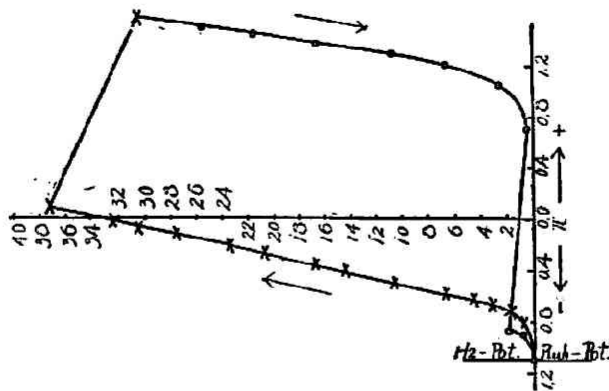
温 度: 20°C.

第 八 表

	e	i	π	陽 極 の 観 察
静止ポテンチアル	0	0	-1.136	氣體發生せず
	0.5	0.7	-0.821	やゝ強き發生あり
	1.0	1.6	-0.745	盛に發生す, 以下同様
	1.5	3.1	-0.694	
電 流 遮 断	0	0	-1.136	(發生せず)
	2.0	4.7	-0.652	盛に發生す
	2.5	7.0	-0.595	
	3.0	8.8	-0.551	
	3.5	10.8	-0.505	
	4.0	12.8	-0.457	
	4.5	14.7	-0.408	
	5.0	16.9	-0.358	
	5.5	19.0	-0.316	
	6.0	21.1	-0.263	
	6.5	23.9	-0.210	
	7.0	28.0	-0.116	
	7.5	31.	-0.063	
	8.0	33.	+0.010	發生弱くなる, 以下同様
	8.5	35.	+0.052	
	9.0	38.	+0.116	
	9.5	41.	+0.189	
	10.0	35.	+1.666	
	9.0	31.	+1.620	
	8.0	26.	+1.536	
	7.0	22.	+1.473	
	6.0	17.	+1.389	
	5.0	11.0	+1.305	
	4.0	6.8	+1.200	
	3.0	2.6	+1.073	
	2.0	0.4	+0.715	
	1.5	0.2	+0.274	
	1.0	1.9	-0.884	強き發生あり, 以下同様
	0.5	0.7	-0.905	
電 流 遮 断	0	0	-1.136	發生せず

$$D_A = 9.447 \text{ m}^2/\text{min}^2$$

第八圖はこの結果を圖示したものである。



第 八 圖

實驗 第 九

陽 極: 滑面ロヂウム線. 長さ 30 mm. 直径 0.7mm.

電解液: 10c.c. 24% フォルムアルデヒド + 10c.c. 4N. NaOH

温 度: 18°C.

第 九 表

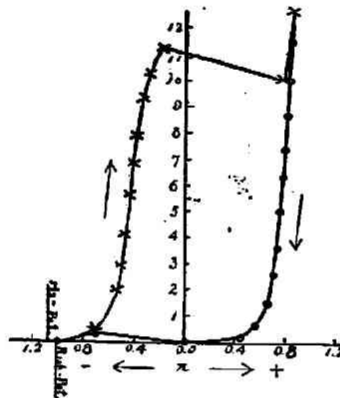
	e	i	π	陽 極 の 観 察
静止ポテンチアル	0	0	-1.044	氣體發生せず, 以下同様
	0.5	0.4	-0.714	
	1.0	1.0	-0.596	
	1.5	2.0	-0.546	
	0	0	-1.039	
電 流 遮 断	2.0	3.0	-0.540	氣體發生し始まる, 以下少し宛強くなる (發生せず)
	2.5	4.2	-0.501	
	3.0	5.9	-0.458	
	3.5	7.1	-0.424	
	4.0	8.2	-0.397	
	4.5	9.4	-0.361	
	5.0	10.7	-0.310	
	5.5	11.7	-0.189	
	6.0	10.4	+0.804	
	6.5	12.0	+0.840	
	7.0	13.1	+0.855	
	6.5	11.9	+0.846	
	6.0	10.4	+0.840	

(150) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

電	5.5	3.0	+0.819	發生止む、以下同様
流	5.0	2.7	+0.806	
遮	4.5	2.6	+0.792	
断	4.0	2.2	+0.772	
	3.5	2.7	+0.739	
	3.0	2.6	+0.710	
	2.5	1.5	+0.659	
	2.0	0.6	+0.567	
	1.5	0.1	+0.441	
	1.0	0.0	-0.021	
	0.5	0.3	-0.721	
	0	0	-1.039	

$$D_A = 0.180 \text{ cm}^2 / \text{mm}^2$$

此結果は第九圖によつて圖示される。



第九圖

實驗第十

陽極：ロヂウム黒を附着せる白金線、長さ 3.5mm、直徑 0.7mm.

電解液：10c.c. 24% フォルムアルデヒド + 10c.c. 4N.NaOH

溫度：18°C.

第十表

	e	i	π	陽極の觀察
静止ポテンチアル	0	0	-1.055	氣體發生す

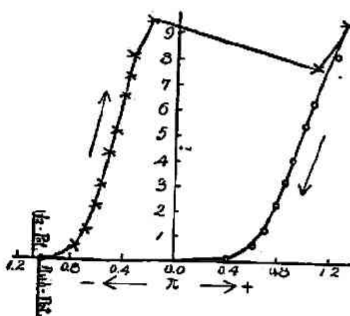
—(原報)—

(竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て (151)

流 電 遮 断	0.5	0.5	-0.780	發生弱くなる
	1.0	1.2	-0.690	弱き氣體の發生あり、以下
	1.5	2.2	-0.631	同様
	0	0	-1.073	(氣體發生す)
	2.0	3.0	-0.585	
	2.5	4.2	-0.526	氣體の發生やゝ強くなる、
	3.0	5.1	-0.459	やゝ強き發生あり以下同様
	3.5	6.5	-0.400	
	4.0	7.2	-0.358	
	4.5	8.1	-0.350	
	5.0	9.5	-0.210	
	5.5	7.7	+1.115	發生弱くなる、以下弱き發
	6.0	8.5	+1.231	生あり
	6.5	9.5	+1.325	
	6.0	8.2	+1.262	
	5.5	7.2	+1.178	
電 流 遮 断	5.0	6.3	+1.084	殆ど止む
	4.5	5.4	+1.010	發生せず以下同様
	4.0	4.1	+0.926	
	3.5	3.2	+0.863	
	3.0	2.3	+0.890	
	2.5	1.3	+0.715	
	2.0	0.6	+0.621	
	1.5	0.1	+0.442	
	1.0	0.0	-0.210	
	0.5	0.0	-0.505	
	0	0	-1.052	遮断後約十分に再び發
				生し始む
				$D_A = 1.251 \text{ mA/mm}^2$

この結果は第十圖によつて圖示される。

第 十 圖



こゝに使用したロヂウム黒電極は 0.85 グラムの $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{aq.}$ を 100 c.c. の水に溶解しこの溶液中で白金線上に電流密度約 0.01 A/cm^2 でロヂウム黒を沈着せしめたものである。

實驗第九と第十とを比較してみるとそこに大きな差異を発見する即ち滑面電極の場合に於ては電壓を加へない以前又は測定

途中で電流を断つた際には氣體の發生が全然認められないが、ロヂウム黒電極の場合は相當に強い氣體の發生が認められる、この金屬微粒子の特種作用の一例である。ロヂウム黒電極を使用する際には外部より電壓を加へると氣體の發生量が

(152) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電気的酸化に就て

電圧を加へない以前よりも反つて減少する傾向がある。

この事柄に就ては後に述べる。

実験 第十 一

陽極：滑面ロヂウム線，長さ 30mm. 直径 0.7mm.

電解液：10c.c. 24% フォルムアルデヒド + 10c.c. 8N. NaOH

温度：20°C

第 十 一 表

	ϕ	i	π	陽 極 の 観 察
静止ポテンチアル	0	0	-1.151	気泡の附着するを認む
	0.5	0.6	-0.829	気泡附着することなし
	1.0	1.8	-0.720	氣體發生し始む，以下次第
	1.5	3.0	-0.652	に強くなる
電 流 遮 断	0	0	-1.157	(気泡附着す)
	2.0	4.8	-0.661	
	2.5	6.9	-0.610	
	3.0	8.9	-0.579	強き氣體の發生あり，以下
	3.5	12.0	-0.526	同様
	4.0	14.6	-0.484	
	4.5	16.5	-0.436	
	5.0	19.0	-0.393	
	5.5	16.7	+0.682	
	6.0	19.2	+0.715	
	5.5	16.8	+0.715	
	5.0	14.3	+0.703	
	4.0	9.7	+0.673	
	3.0	5.3	+0.619	
	2.0	1.1	+0.484	
	1.5	0.2	+0.337	
	1.0	0.0	-0.126	
	0.5	0.7	-0.863	發生微弱となる
電 流 遮 断	0	0	-1.151	気泡附着す

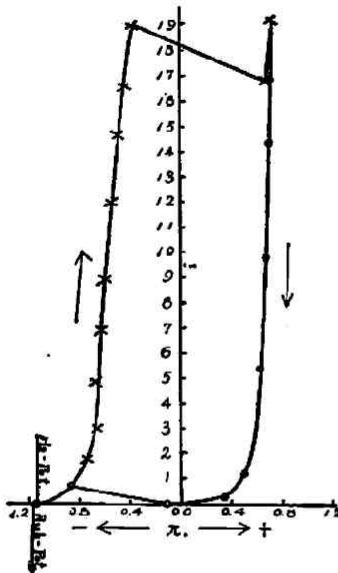
$$D_A = 0.232 \text{ m}^2/\text{mm}^2$$

この實驗結果は第十一圖によつて圖示される。

アルカリの濃度が大であると云ふ事は即ち $\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}'$ の濃度が大であると云ふ事である。この實驗に於て見る如くアルカリの濃度が大であると滑面の電極であつても、それを單に溶液に浸漬する事によつて水素を發生するのであるから $\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}'$ の濃度が或程度以上に大であるとロヂウムはその平滑な面に於ても

第十一圖

接觸的酸化を起すのであると云ふ事が分る。



實驗第十二

陽極: ロヂウム黒を附着せる白金線長さ3.5mm.

直径 0.7mm.

電解液: 10c.c. 24% フォルムアルデヒド + 10c.c.

8N. NaOH

温度: 18°C.

第十二表

	e	i	π	陽極の觀察
静止ポテンチアル	0	0	-1.170	強き氣體の發生あり
	0.5	1.2	-0.947	少し弱くなる
	1.0	2.4	-0.884	盛なる氣體の發生あり, 以
	1.5	3.7	-0.846	下同様
電流遮断	0	0	-1.178	(氣體發生す)
	2.0	5.0	-0.810	
	2.5	7.3	-0.764	
	3.0	9.0	-0.726	
	3.5	11.2	-0.705	
	4.0	13.0	-0.680	
	4.5	16.0	-0.642	
	5.0	18.3	-0.610	
	5.5	21.0	-0.581	
	6.0	23.1	-0.560	
	6.5	28.0	-0.505	
	7.0	31.0	-0.469	
	7.5	33.0	-0.442	
	8.0	86.0	-0.404	
	8.5	39.0	-0.358	
	9.0	41.0	-0.324	

(154)

(竹上四郎)

フオルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

	9.5	44.0	-0.257	
	10.0	38.0	+1.284	發生弱くなる
	10.5	42.0	+1.347	
	10.0	39.0	+1.347	
	9.5	37.0	+1.347	
	9.0	29.0	+1.368	
	8.0	28.0	+1.305	
	7.0	22.0	+1.178	
	6.0	17.4	+1.073	
	5.0	12.9	+0.938	
	4.5	10.9	+0.926	
	4.0	8.6	+0.884	
	3.5	7.0	+0.800	非常に弱くなる
	3.0	4.8	+0.715	
	2.5	2.6	+0.610	發生せず、以下同様
	2.0	1.1	+0.505	
	1.5	0.1	+0.316	
	1.0	0.0	-0.105	
	0.5	0.05	-0.621	
電 流 遮 断	0	0	-1.094	(遮断後約五分にして氣體發 生し始む)

$$D_A = 5.795 \text{ } \mu\text{m}^2/\text{min}$$

第十二圖

第十二圖はこの結果を圖示したものであ
る。

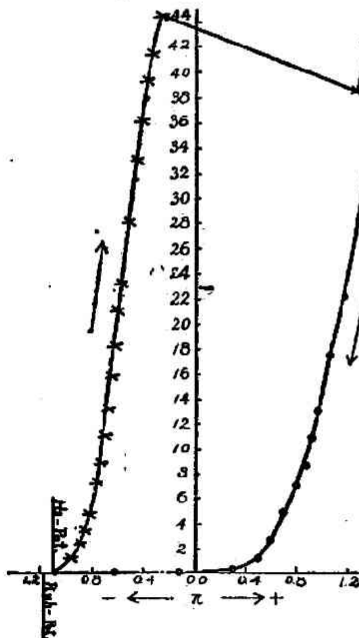
實驗第十三

陽極：滑面金線、長さ 30mm. 直徑 0.7mm.

電解液：10c.c. 24% フオルムアルデヒド

+ 10c.c. 4N. NaOH

溫度：15°C.



—(原 報)—

第 十 三 表

	ε	ζ	η	陽 極 の 観 察
静止ポテンチアル	0	0	-0.863	微弱なる氣體の發生を認む
	0.5	0.15	-0.758	同上
	1.0	0.65	-0.611	少し強くなる
	1.5	1.4	-0.516	
	2.0	2.2	-0.442	
	2.5	3.1	-0.358	
	3.0	4.0	-0.295	(強き氣體の發生あり、以下
	3.5	5.0	-0.253	同様)
	4.0	6.1	-0.183	
	4.5	7.1	-0.147	
	5.0	8.1	-0.121	
	5.5	9.3	-0.095	
	6.0	10.8	-0.067	
	6.5	12.2	-0.046	
	7.0	13.5	-0.000	
	7.5	14.8	+0.042	
	8.0	16.0	+0.021	
	8.5	17.1	+0.003	電極暗色となる
	9.0	18.7	+0.105	
	9.5	17.0	+1.369	發生弱くなる
	10.0	17.8	+1.538	
	9.5	16.5	+1.317	
	9.0	15.2	+1.411	
	8.5	14.0	+1.411	
	8.0	12.8	+1.453	
	7.5	11.2	+1.474	
	7.0	10.0	+1.537	
	6.5	8.9	+1.337	發生殆ど止む
	6.0	7.7	+1.340	
	5.5	6.4	+1.305	
	5.0	5.2	+1.270	
	4.5	3.9	+1.200	弱き氣體の發生始まる
	4.0	3.0	+1.124	以下次第に強くなる
	3.5	2.2	+1.011	
	3.0	1.8	+1.842	
	2.5	3.4	-0.632	強き發生あり電極の色元にもどる、以下同様
	2.0	2.4	-0.653	
	1.5	1.6	-0.695	
	1.0	0.8	-0.748	
	0.5	0.18	-0.842	
電 流 遮 断	0	0	-0.906	微弱なる發生あり

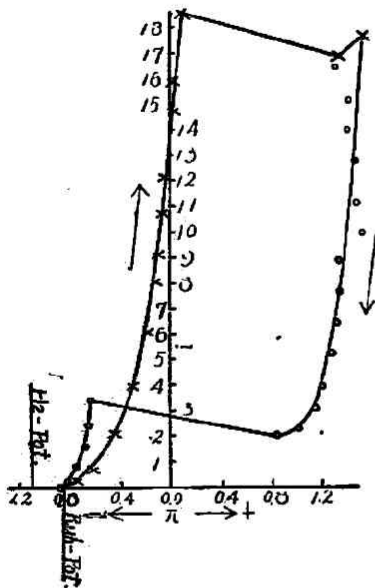
$$D_A = 0.287 \text{ mm}^2$$

この結果第十三圖に示される。

實驗第十三の結果をみると滑面の金電極に於ては電壓を加へないでも氣體を發生すること及び低いポテンチアルに於て氣體の發生する様子がロヂウム電極の質

(156) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

第十三圖



驗第十一の結果と甚よく似て居る。金電極の場合に於ては高いポテンシャルの範圍に於て電極の表面に變化が起ることが明に認められる。又次の様な現象を認めたのである即ち高いポテンシャルの範圍に於て電極を静止せしめ電壓を次第に減じて行くと第十三圖の右方の曲線に従つて電流電壓の變化があり其際氣體の發生は甚微弱である。もしも陽極をやゝ強く動かすと氣體の發生が突然盛となり同時に陽極ポテンシャルは左方へ動く、二三分の後に氣體發生再び微弱となり、陽極ポテンシャルも亦元の位置に戻るのである。白金、ロヂウム、又はパラヂウム等の場合にはかかる現象が認めら

れなかつた。

實驗第十四

陽 極：海綿狀金電極、長さ 30mm. 直徑 0.7mm.

電解液：10cc. 24% フォルムアルデヒド + 10cc. 4N. NaOH

温 度：20°C

第十四表

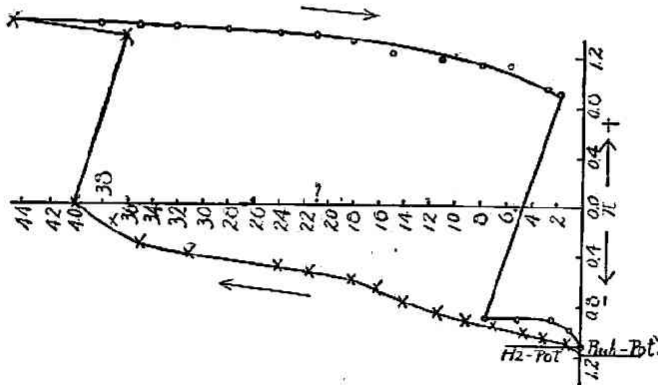
	e	i	π	陽 極 の 観 察
静止ポテンシャル	0	0	-1.208	氣體發生す、實驗第十三の場合よりも強し、同上
	0.5	1.2	-1.094	
	1.0	3.2	-1.052	盛なる發生あり、以下同様
	1.5	4.6	-1.001	
	2.0	7.0	-0.947	

—(原 報)—

2.5	9.0	-0.894	
3.0	11.3	-0.852	
3.5	13.9	-0.779	
4.0	16.0	-0.653	
4.5	18.0	-0.589	
5.0	21.	-0.547	
5.5	24.	-0.490	
6.0	31.	-0.404	
6.5	35.	-0.316	少し弱くなる
7.0	37.	-0.150	
7.5	40.	-0.021	
8.0	36.	+1.347	非常に弱くなる
8.5	37.	+1.389	
9.0	41.	+1.423	陽極暗色となる、弱い気體の發生あり。以下同様
9.5	45.	+1.473	
8.5	38.	+1.431	
8.0	35.	+1.426	
7.5	32.	+1.416	
7.0	28.	+1.399	
6.5	24.	+1.380	
6.0	21.	+1.357	
5.5	18.	+1.309	
5.0	15.	+1.220	
4.5	11.	+1.176	
4.0	8.1	+1.138	
3.5	5.8	+1.115	
3.0	2.8	+0.968	
2.5	1.8	+0.901	
2.0	7.5	-0.905	盛なる發生あり、以下同様
1.5	5.0	-0.905	陽極の色元にもどる
1.0	2.3	-0.905	
0.5	0.9	-0.988	
0	0.	-1.136	弱き發生あり

$$D_A = 0.614 \text{ mA/m}^2$$

第十四圖



— 原 報 —

(153) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

第十四圖はこの實驗結果を圖示したるものである。海綿狀金電極は實驗第十三に於て用いた金線を陰極として鹽化金の1%溶液を10ヴォルトの電圧で電解附着せしめたものである。金電極の場合は滑面であつても海綿狀であつても又アルカリの濃度を變じてても定性的には等しい結果を生ずるのである。

實 驗 第 十 五

陽 極:滑面金線 長さ 10mm. 直径 0.7mm.

電解液:10c.c. 24% フォルムアルデヒド + 10c.c. 8N. NaOH

溫 度: 21°C.

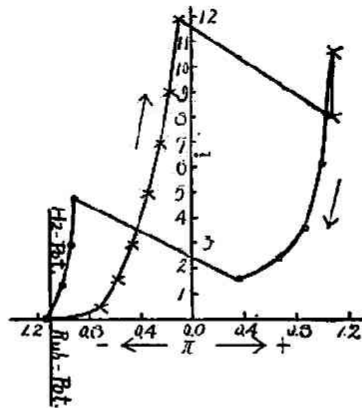
第 十 五 表

	e	i	π	陽 極 の 観 察
静止ポテンチアル	0	0	-1.140	弱き氣體の發生あり
	0.5	0.4	-0.739	氣體發生す。以下同様
	1.0	1.6	-0.600	
	1.5	2.9	-0.475	
電 流 遮 断	0	0	-1.136	(弱き氣體の發生あり)
	2.0	5.0	-0.349	
	2.5	6.9	-0.253	
	3.0	9.0	-0.183	
	3.5	11.9	-0.113	電極暗色に變化す
	4.0	8.0	+1.094	
	4.5	10.5	+1.115	
	4.0	8.1	+1.073	
	3.5	6.1	+1.031	發生弱くなる
	3.0	3.5	+0.906	
	2.5	2.3	+0.694	
	2.0	1.5	+0.358	
	1.5	4.7	-0.926	強き發生あり。以下同様。陽極の色元にもどる
	1.0	2.9	-0.968	
	0.5	1.3	-1.031	
	0	0	-1.154	

$$D_A = 0.548 \text{ mA/mm}^2$$

この實驗の結果は第十五圖によつて圖示される。

第十五圖



第十六實驗

陽 極: 海綿状金を附着せる金線, 長さ 10mm, 直径 0.7mm.

電解液: 10c.c. 24% フォルムアルデヒド + 10c.c. 8N₂NaOH

温 度: 20°C.

第十六表

	e	i	π	陽 極 の 観 察
静止ポテンチアル	0	0	-1.178	氣體發生す, 以下同様
	0.5	0.4	-1.094	
	1.5	4.4	-1.040	
電 流 遮 断	0	0	-1.187	
	2.5	7.8	-0.947	
	3.5	12.3	-0.892	
	4.0	14.5	-0.821	
	4.5	16.3	-0.745	
	5.0	18.5	-0.644	
	5.5	21.	-0.568	
	6.0	23.	-0.526	
	6.5	28.	-0.450	
	7.0	32.	-0.362	
	7.5	34.	-0.210	
	8.0	37.	-0.084	
	8.5	40.	+0.021	
				發生弱くなる

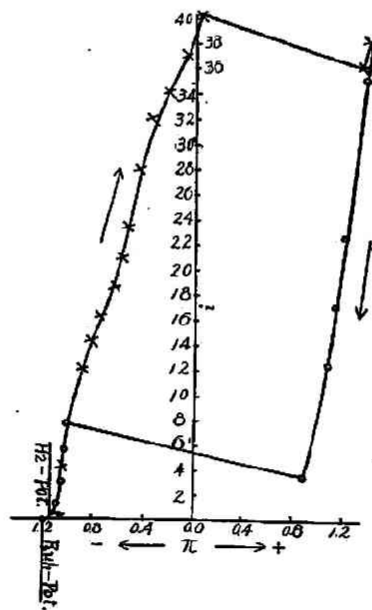
(160) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

電	流	遮	斷	9.0	36.	+1.347	非常に弱くなる。陽極暗色を帯ぶ
				9.5	38.	+1.389	
				9.0	35.	+1.389	
				8.0	30.	+1.392	
				7.0	22.	+1.210	
				6.0	17.0	+1.136	發生再び強くなる。陽極の色元にもどる
				5.0	12.5	+1.094	
				4.0	8.0	+1.039	
				3.0	3.4	+0.905	
				2.0	7.8	-1.010	
				1.5	5.7	-1.010	
				1.0	3.2	-1.051	
				0.5	1.4	-1.081	
				0.	0	-1.182	

$$D_A = 1.34 \text{ mA} / \text{mm}^2$$

第十六圖はこの實驗の結果を圖示したものである。

第十六圖



實驗 第十 七

陽 極：滑面銀線の尖端。その表面積 1.57 mm^2

—(原 報)—

(竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て (161)

電解液: 10cc. 24% フォルムアルデヒド + 10cc. 4N. NaOH

温度: 21°C.

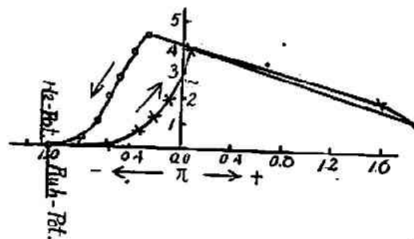
第 十 七 表

	e	i	π	陽 極 の 観 察
静止ポテンチアル	0	0	-1.041	氣體發生せず
	0.5	0.1	-0.55	氣體發生す, 陽極ポテンチアル不規則に動揺す, 以下同様
	1.0	0.7	-0.34	
	1.5	1.3	-0.17	
電 流 遮 断	0	0	-1.039	(氣體發生せず).
	2.0	2.2	-0.15	
	3.0	4.2	+0.04	陽極の色黒變す
	4.0	3.0	+1.00	氣體の發生弱くなる
	4.5	3.6	+1.76	
	4.0	4.6	+0.78	
	3.0	5.0	-0.44	再び強くなる, 陽極の色元にもどる
	2.0	3.0	-0.59	
	1.0	1.3	-0.74	
	0.5	0.7	-0.82	
電 流 遮 断	0	0	-1.031	弱き氣體の發生あり

$$D_A = 2.68 \text{ mA/mm}^2$$

第十七圖はこの結果を圖示したものである。

第 十 七 圖



實 験 第 十 八

陽 極: 滑面銀線の尖端, その表面積 1.57 mm^2

電解液: 10cc. 24% フォルムアルデヒド + 10cc. 8N. NaOH

温度: 20°C.

(163) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

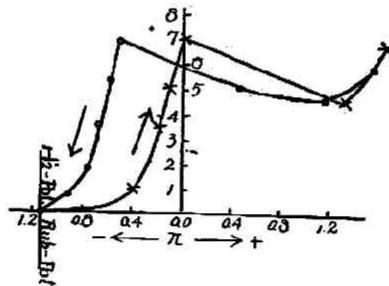
第 十 八 表

	e	i	π	陽 極 の 観 察
静止ポテンチアル	0	0	-1.126	氣體發生せず
	0.5	0.2	-0.60	氣體發生す。陽極ポテンチ
	1.0	0.9	-0.40	アル一定せず。以下同様
	1.5	2.1	-0.32	
電 流 遮 断	0	0	-1.120	(氣體發生せず)
	2.0	3.4	-0.19	
	2.5	5.0	-0.15	陽極やゝ暗色を帯ぶ
	3.0	7.0	-0.02	
	3.5	4.5	+1.31	黒變す、氣體の發生やゝ弱
	4.0	5.2	+1.43	くなる
	4.5	6.8	+1.62	
	4.0	5.8	+1.31	
	3.5	4.5	+1.12	
	3.0	5.0	+0.46	
	2.5	6.8	-0.51	再び強くなる、陽極の色元
	2.0	5.2	-0.59	にもどる
	1.5	3.5	-0.67	
	1.0	1.8	-0.76	
	0.5	0.7	-0.91	
電 流 遮 断	0	0	-1.136	弱き氣體の發生あり

$$D_A = 4.458 \text{ mA/mm}^2$$

第十八圖はこの結果を圖示したものである。

第 十 八 圖



滑面の銀を電極として使用する際には水酸化ナトリウムに就て 2N. の液を用ひても 4N. の液を用ひてもやゝ等しい結果を生ずる。即ち電壓を加へない時は氣體の發生を見ない。この事は測定を續けて居る途中に電流を遮断しても同様である。然るに一度陽極が高いポテンチアルに跳躍した後再び低いポテンチアルに

復歸した場合には電流遮断後氣體が発生するのである高いポテンチアルに於ては電極が黒變するのを明に認め得るのであるからこれが再び低いポテンチアルに復歸した時電極の表面が海綿狀をなしこの海綿狀の銀が接觸的に作用して水素を發生するのであらうと云ふ事は當然考へられる事である。そこで海綿狀の銀電極を作つてこれを溶液に浸漬して見たが豫期に反して水素の發生がないのである。海綿狀銀電極は 2N. NaOH を銀及び白金を兩極として時々電流の方向を變じて作つたものであるが、或はかくして附着させた銀の粒子は實驗第十七又は第十八に於て電極面に生じた銀の粒子よりも大なるが爲にその接觸的能力を發揮する事が出来ないであらう。

海綿狀銀電極に就て實驗は最高電流密度が非常に大なるが爲に如何に電極の表面積を小にしてもこの實驗裝置ではポテンチアルの跳躍を認める事が出来なかつた。

フォルムアルデヒドが電氣的に酸化されて蟻酸と水素とになる反應には溶液がアルカリ性である事が必要である。溶液が酸性である場合に如何なる電流電壓曲線を生ずるかと云ふと例へば滑面ロヂウム電極を用ひ 10 c. c. 24 % フォルムアルデヒド + 10 c. c. $\frac{1}{10}$ N. H_2SO_4 なる溶液に就て同様の實驗を行つて見ると第十九圖の様な曲線を得る。即ちアルカリ溶液の場合と全然その趣を異にして居る氣體の發生は陽極ポテンチアル 1.39 から始まるが極度に微量である。1.51 になつても長さ 30mm. 直径 0.7mm. のロヂウム陽極から發生する氣泡は一分間に六個位のものである。白金を陽極としても殆ど同じ様な結果を生ずる。

實驗(其一)結果の總括

實驗第一から第十八に至る結果を通覽すると陽極の電流電壓曲線は定性的には何れも甚だ類似した形をなして居る。即ち多くの場合に於て靜止ポテンチアルは水素ポテンチアルよりもやゝ高く位置を占めて居る。而して之等よりも少し高いポテンチアルに於て曲線の上昇がある。これを第一の曲線と名付ける。第一の曲

(164) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て

線は或一定の電流及び或一定のポテンチアルに於てその上昇が止る。この點に於ては外部から電壓を増加する事なしに陽極は或場合には瞬間的に或場合にはやゝ緩慢に非常に高いポテンチアルに移り同時に電流の強さはやゝ減少して或點に落着くのである。この點に於て尙電壓を増加すると又電流の強さは増加し曲線は上昇する。

第一の曲線の部分に就ては總括的に次の様な事が考察出来る。

第一 異種金屬に於ける極大電流密度の比較

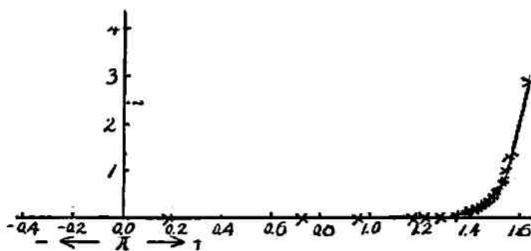
異種金屬に就ての極大電流密度の比較は滑面電極の場合に於てのみなされる。

今これを一括すると第十九表の様になる。

第 十 九 表

	Pt	Pd	Rh	Au	Ag
$D_A(2N.NaOH)$	0.083	0.433	0.180	0.357	2.68
$D_A(4N.NaOH)$	0.163	1.106	0.292	0.558	4.46
$\frac{D_A(4N.NaOH)}{D_A(2N.NaOH)}$	2.0	2.5	1.6	1.9	1.7

第 十 九 圖



即ち金屬の種類によつて夫々その値を著しく異にして居る。例へば 2N.NaOH の場合に於て銀の極大電流密度は白金のその約 32 倍に當るのである。

第二 アルカリの濃度と極大電流密度との關係

跳躍を起す際の電流密度の大小は金屬の種類によつて異なるのみならずアルカリ

の濃度によつても異なるのである。第十九表の最後の行に見る様に同一金属を電極として用ひ異なる濃度のアルカリ溶液を電解した際の結果を比較して見るとよく分る。即ちアルカリの濃度が大きになると極大電流密度も増大するこの事柄に就ても滑面電極に就てのみ比較し得るのであつて海綿狀電極に就ては同一表面積の電極を再製する事が不可能であるからアルカリの濃度を異にする二つの測定に於て此事柄に就て比較する事は無意味である。

第三. 電極表面の状態と極大電流密度との關係

同一金属に就て海綿狀電極を使用する際と滑面電極を使用する際との極大電流密度の比較は第十九表と第二十表とを比較してみると分る。第二十表は海綿狀電極の極大電流密度の表である。

	第 二 十 表			
	Pt	Pd	Rh	Au
$D_A(2N\cdot NaOH)$	1,020	3,710	1,251	0,614
$D_A(4N\cdot NaOH)$	2,380	9,447	5,793	1,84

この表に於ける電流密度の計算には見掛けの表面積が用ひなれてあるから實際の電流密度と違つて居る事は勿論である、この滑面電極の極大電流密度に對して海綿狀電極の極大電流密度が大であると云ふ事を専ら表面積の差のみに歸するならばそれ等の電流密度の比は滑面電極と海綿狀電極との表面積の比を表すものであるが電解に際しては電極表面の状態によつて異種の反應が起る可能性があるから極大電流密度の増加を表面積の増加のみに歸する譯には行かない。

第四. 氣體の發生

氣體の發産は金及び銀に於て最も強く、ロヂウムパラヂウム之に次ぎ白金に於ては全然發生しない。

第五. 第一の曲線の形

白金、金、及びパラヂウム等の場合に於ては同一の金属に就て海綿狀電極を使

用する場合の方が滑面電極を使用する場合よりも第一の曲線は直立に近い。

次に曲線の跳躍に就て云ふならばフォルムアルデヒドの之等の電流電壓曲線の経過は蟻酸の電氣的酸化の際の曲線により類似して居るから此場合も蟻酸の場合と同様に説明しうるのである。即ち低いポテンチアルの範圍に於ては電極に用ひられた金屬に何れも接觸的に變化に關與して居るのであるから或情況の下に於て電極の表面が酸化物で覆はれると接觸作用を營む事が出来なくなり突然高いポテンチアルに移るのである。跳躍後酸化物の色を認め得る事は金銀又はパラヂウム⁽¹⁶⁾の實驗の際に既に書き記した。

一度高いポテンチアルへ移つた後に外部から加へる電壓を漸次低下して行くと第二の電流電壓曲線を生ずるのであるがこの曲線は又陽極の電流密度が或點迄低下すると多くの場合第二の跳躍が起つて再び低いポテンチアルに移り其後は第一の電流電壓曲線にやゝ等しい第三の曲線を生ずるのである。唯ロヂウム⁽¹⁶⁾の場合にはこの第二の跳躍が非常に小なる電流密度に於て始めて現れるから第三の曲線は極く僅しか或は全く現れて來ない。これはロヂウムの酸化物がフォルムアルデヒドに依つて容易に還元されない爲である。之に反してパラヂウムや銀等の酸化物が非常に容易に還元される事は第七圖、第十七圖等によつて明である。

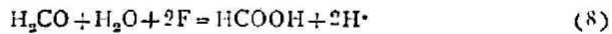
又第一圖から第十八圖迄を通覽すると滑面電極の場合に於て多くの場合第三の曲線が第一の曲線の左方へ來て居る。海綿狀電極に於ては之と全く反對に右方を走つて居るその理由は滑面電極に於ては一度出來た金屬の酸化物が還元される際にその表面が多少海綿狀となる爲であり、海綿狀電極の場合はその反對に海綿狀態が最初の狀態よりも密縮する爲であらうと考へられる。

實驗(其二)

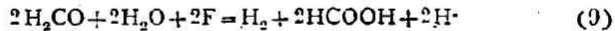
以上五種の金屬を陽極として測定した電流電壓曲線に就ての考察であるが本研究の目的とする所は第一の曲線即ち最初電流が流れ始めてから第一の跳躍を起す

(16) G. Hindemith, Dissertation Dresden (1927)

迄の酸化に就てである。既に述べた様にこの部分に於ては白金を陽極とすると全然氣體の發生がないが他の四種類の金屬を用ふると多少なりとも氣體を發生することに發生する氣體は實驗によつて純粹な水素である事が證明出来るし又電解に使用せられた溶液に硫酸を加へてみても炭酸瓦斯の發生を見ないから白金電極に於ては



なる反應が起り他の金屬に於ては



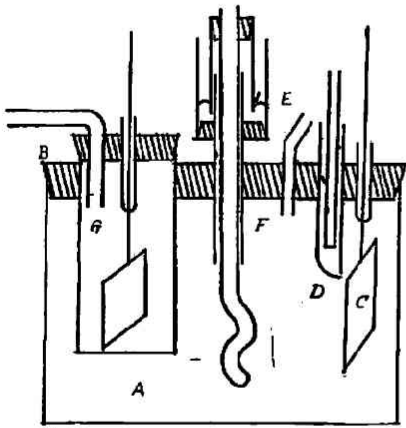
なる反應も同時に起るものであると考へられる。そこで白金電極以外の電極に於て是等の二種類の反應に電流が如何様に分配されるかと云ふ事を知る事が望ましい。其爲には大なる陽極を用ひその陽極ポテンシャルを第一の曲線上の或特定の點に固定せしめ發生する水素の量を測定すればよい。

此一定に保たれたポテンシャルに於ける研究に於ては電極槽として圖の A によつて示す角形の厚い硝子製容器を用ひた。其高さ 6.4cm. 長さ 6.7cm. 巾 3.8cm である。B は厚いゴム板であつて之に五個の孔が穿つてある。C は陽極 D はカロメル電極に連絡する連結橋の脚を挿入する硝子管、E は瓦斯出口、F は攪拌器 G は高さ 6cm. 直径 3cm の素焼の筒であつて其中に白金の陰極 (4.3cm × 2cm) が置かれてある。A 中には電解液を満たし G 中にはフォルムアルデヒドを含まない陽極液と同じ濃度のアルカリ溶液を入れる。

實驗裝置の組立は電流電壓曲線測定の場合と同様であるが唯電氣回路中に爆鳴氣電量計を挿入する。若し電流の全部が水素の發生を伴ふ酸化に費されるならば電解槽から發生する水素瓦斯の容積は正に電量計瓦斯の三分の二であるべきである。

陽極ポテンシャルは分解電壓測定裝置圖に於ける M なる滑動抵抗器と標準カロメル電極との助けに依つて實驗中特定のポテンシャルを保つ様にする。電解液

二 十 図



として總て 60c.c. 24% フォルムアルデヒド+60c.c. 8N.NaOH を用ひ温度 20°C に保つた。

陽極としては夫々海綿状のパラジウム、ロジウム、金及び銀を用ひた。パラジウム及びロジウム電極は夫々パラジウム黒及びロジウム黒を白金板上に附着せしめたもの、金及び銀電極は夫々金板及び銀板上に夫々の金属を海綿状に沈着せしめたものである。

電極にすべて海綿状金属を用ひた理由はなるべく多量の氣體を得て實驗誤差を小ならしめんとしたからである。第二十一表はこの實驗結果を一括したものである。但しこの表に掲げられた數値は多くの實驗中の一つである。同一測定を繰返して行つた結果は常に定量的に同一と云ふ譯には行かない。それは電極の海綿状金属が同じ状態に附着しない爲であらうと考へられる。

第 二 十 一 表

陽 極	陽極ポテンチアル	経過時間 (分)	電流ノ強サ (mA)	氣體發生量(cc)	電量計電解槽	反應(9)=分配サレル電流 (%)
パラジウム	-0.757	0	450			
		5	510	21.8	2.6	17.88
		10	550	53.8	5.4	15.28
		15	553	82.1	8.6	15.71
	-0.421	0	1370			
		5	1280	83.4	1.0	1.80
ロジウム	-1.073	0	170			
		5	163	8.8	1.9	32.25
		15	163	25.0	4.6	28.41
		25	163	42.6	7.2	25.35
	-0.842	0	783			

(竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て (169)

		5	669	—	—	—
		10	650	77.8	0.4	0.77
金	-1.010	0	790	—	—	—
		5	650	—	—	—
		10	444	40.4	27.0	100.22
		15	340	60.2	40.0	99.65
		20	230	77.0	49.6	96.61
	-0.568	ca.3	3600	95.8	58.6	60.44
銀	-0.933	4	144	—	—	—
		16	90	24.8	15.0	90.72
		25	80	33.4	20.4	91.93
		35	75	42.8	25.8	90.40
		60	64	63.4	33.0	90.00
		—	—	—	—	—
	-0.870	1	800	—	—	—
	-0.721	5	787	—	—	—
	-0.700	10	790	87.0	38.0	65.52

上の表から次の様な事が分る。

第一、金電極に於て陽極ポテンシャルを -1.010 に保つた場合は殆ど反應(9)のみに電流が費される。他の電極の場合には常に反應(8)と(9)とが同時に起る。

第二、電流が反應(8)と(9)とに分配される割合は陽極の金属の性質によつて定まる。即ち金及び銀に於ては反應(9)に分配される事非常に多くパラジウム及びロジウムにあつては比較的少い、これは電流電壓曲線測定の際に考へられた事の確證である。

第三、反應(9)に分配される電流の大きさは陽極ポテンシャルが高くなると小になる換言すれば電流密度が大になると反應(8)を起すのに都合のよい條件になる。

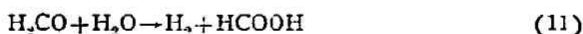
第四、時間の経過と共に反應(8)が次第に優勢になつて来る。之は恐らく電解が引續いて行はれると附着して居る海綿狀金属の状態に變化を來たす爲であらうと考へられる。

機構の考察

フォルムアルデヒドのアルカリ溶液を電氣的に酸化する際に起る反應の機構を考察するためには既に比較的良好に研究された蟻酸の電氣的酸化⁽¹⁷⁾と比較して見ると明瞭になる點が多い。

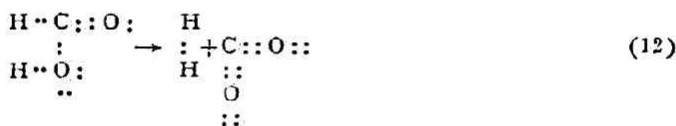
蟻酸もフオルムアルデヒドも或種の微細な金属粒子によつて接觸的に分解される。蟻酸の方は酸性溶液に於て次の様に分解される。

フオルムアルデヒドの方はアルカリ溶液に於て

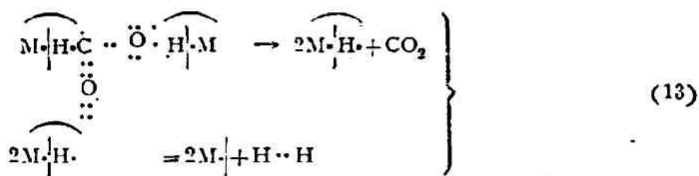


の様に分解される。この事實はロチウム、金等に於て認められること實驗第十、第十二、第十四及び第十六等の示す通りである。

蟻酸の分解に於ける金属の接觸作用は次の様に説明される。微細なる金属粒子なしに蟻酸が分解することがあるとすればそれは蟻酸中の二個の水素原子が水素分子として分解する事が出来る様な對立した位置を占める時に於てのみ起る。即ち



然しかる位置に水素原子が對立するプロバビリティーは少いであろう。然るにもしも微細なる金屬の粒子が存在すると水素分子の分離は金屬粒子の助けによつて水素原子が如何なる位置にあつても起りうる。



中性又はアルカリ性溶液に於ては HCOOH なる分子の濃度は非常に小である。

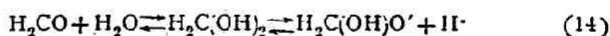
(17) E. Müller, Z. Elektrochem. 32, 561 (1927)

E. Müller u. K. Schwabe. 34, 170 (1928)

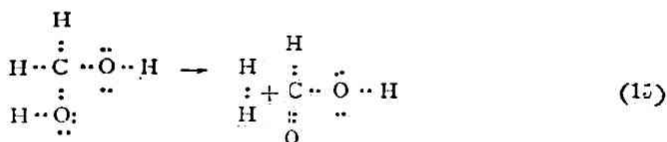
(竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て (171)

即ち蟻酸の殆ど全部が電離して HCOO' なるイオンになつて居る。かゝる場合には分解はもはや不可能である。何となればこのイオンは唯一個の水素原子を有するのみであるからである。故に蟻酸は酸性溶液に於てのみ接觸的分解を受けるのである。

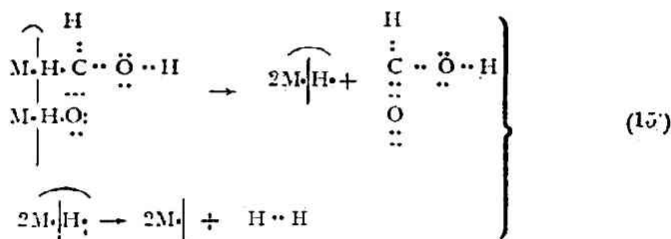
フォルムアルデヒドの場合も全くこれと同様に論ずる事が出来る。既に述べた様にフォルムアルデヒドは其水溶液中に於ては水の分子と結合して次の様な状態になつて居ると考へる。



然るときは $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ が水素分子と蟻酸とに分解する爲には 其中的の水素原子が次の様な特定の位置にある事が必要である。

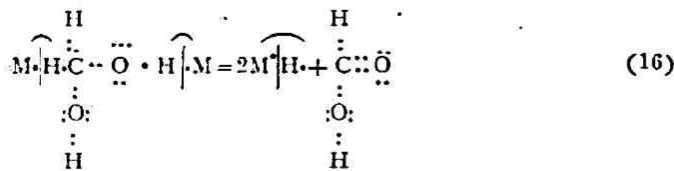


詳しく云へば完全に平滑な金屬面に於てその金屬が接觸的に作用して水素分子を生ずるには次の様な方法に依らねばならぬ。



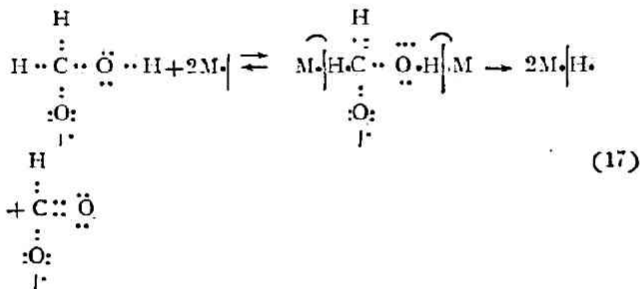
然しかゝる位置に水素原子が對立して吸着されると云ふ事は餘り屢々起らないであらう。今この溶液中に微細な金屬粒子が存在すると次の如くして容易に分解が起る。

(172) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て



然し (15') (16) 等は何れにしても $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ なる分子の吸着から出發して居るのであつてフォルムアルデヒドのアルカリ溶液特にアルカリの濃度大なる場合に於ては $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ なる分子の濃度は小なるものであるに違ひないからかかる方法によつて起る分解は實際極く僅なものであらう。

それよりもつと多く起るのは $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}'$ の吸着から出發する場合である。 HCOO' の場合に於ては水素原子が一個だけしか無いからもはや分解は不可能であるが $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}'$ の場合は次の如くにして分解しうる。



要するにフォルムアルデヒドの接觸的分解は或情況の下に於て或金属によつて起る。特にその金属が海綿状をなして居る際に起り易い。而してこの接觸的分解は常に一分子中の二個の水素原子が同時に金属によつて吸着された結果起るのである。かくの如く金属によつて吸着された水素が氣體の水素になる場合でも又は吸着された儘であつてもその金属は或定つたポテンチアルを有する様になる。これが靜止ポテンチアルである。本研究に於て用ひられた金属の靜止ポテンチアルが何れも可逆水素ポテンチアルと殆ど一致して居ると云ふ事はロチウムや金の場

(竹上四郎) フォルムアルデヒドの電氣的酸化に就て (173)

合の如く氣體の水素を發生する場合は云ふ迄もなく他の金屬の場合に於てもそれ等が接觸的に作用して水素を吸着して居ると云ふ事の證據である。唯滑面の金屬を電極として使用した際には其面が絶対に平滑であると云ふ事はあり得ないからその接觸的分解が (15) によつて起るものか又は (17) によつて起るものかは判明しない。

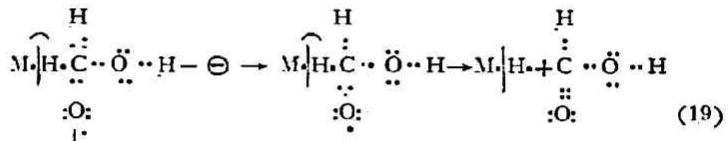
B. 電氣的酸化

フォルムアルデヒドが金屬によつて (17) に従つて接觸的に分解を受けた結果金屬に吸着された水素原子は或場合には水素瓦斯となつて發生し或場合には吸着された儘である。この水素を吸着した金屬を陽極として之に電壓を加へると。



となつて、そこに電流が流れ得る譯であるが、これは元來割合に起ることの少い一分子中の二原子の水素の吸着から出發して居るのであるから (18) によつて流れる電流は常に小なものであるに違ひない。

一分子中の一個の水素原子が金屬によつて吸着されると云ふ事は上の場合よりももつと屢々起る。かくの如く吸着された分子は分子中から一個の電子が取り去られた時に於てのみ水素原子を放す事が出来る。これは吸着された $H_2C(OH)O'$ の放電がこの場合に相當するのである。



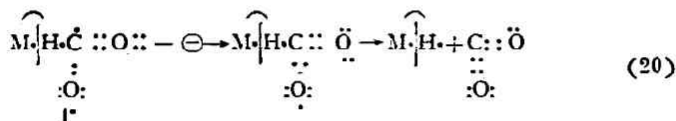
この分離されて吸着されて居る水素原子は (18) と同じ方法によつて水素イオンとなり又其一部は吸着された儘で残る。

以上はフォルムアルデヒドの電氣的酸化に於てポテンシャルの範圍に於て起る接觸的酸化と電氣的酸化との根本的の機構である。

尙之を詳細に考へてみると(17)によつて示された様な(或は又稀に(15)(16)等によつて示された様な)金属の純粹な接觸作用の外に(19)の様な電流の助けによる作用もあつて何れも吸着された水素を生じ、これは(18)によつてイオンとなるのであるが(19)なる反應は一つの定つたポテンチアルに達した後に始めて起るのであつて一度これが起り始めたならば既に述べた様に(17)なる反應よりもはるかに多く起るのである。それで實際電流は(19)が起る事によつて始めて流れると考へてよい。電流電壓曲線が最初急に上昇し始める點は(19)が起り始めた點であると考えてよいのである。

(17) 又は(19)によつて金屬に吸着された水素は外部から電壓が加へられると氣體の水素にならないでイオンになつてしまふ。この事は既に實驗第十、第十一及び第十二に於て明かに觀察し得た所である。即ち電壓を加へてないロヂウム電極が(17)によつて水素を吸着し且つこれを氣體として放散して居たものが電壓を加へると同時に氣體の發生を弱め又は全く中止するのである。

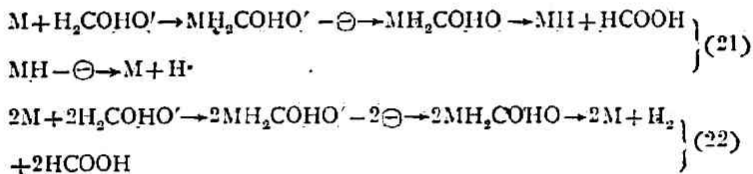
(19) によつて出来た吸着された水素は決して氣體として發生しない。何となれば電流が通じ始めてから水素瓦斯が發生するは常に水素ポテンチアルよりもはるかに高いポテンチアルに於てであるからである。斯様に考へると蟻酸の電氣的酸化に於て何が故に水素瓦斯が陽極に發生しないかと云ふ事がよく分つて来る。即ち次の式から明なる如く



HC $\ddot{O}$ O' はその有する唯一の水素が金属に吸着される。而してそれが全部イオンになつてしまうからである。フオルムアルデヒドの場合は實驗の示すが如くパラジウム、ロジウム、金又は銀に於て水素ポテンチアルよりもはるかに高いポテンチアルに於て水素を發生する。故にこの水素瓦斯は金属に吸着された水素原子か

ら來るのではなくして電極から離れた場所で發生するものであると考へなければならぬ。然らば如何なる機構によつて水素更新を發生するかと云ふと(19)によつて $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}'$ の放電によつて吸着された分子は直ちに分解を起さないで電極に密集する。吸着された分子が直ちに分解しない場合の通例としては蟻酸の週期的 *Schwingung* を擧げる事が出来る。それは(20)によつて HCOO' が放電して吸着された分子はそれが出来るのと同じ速度で吸着された水素と二酸化炭素とに分解するのではなく吸着された分子が電極に密集し、これが或濃度に達すると急に分解が起つて二酸化炭素を發生する。其結果週期的 *Schwingung* が起るのである。フォルムアルデヒドの場合は蟻酸の場合と異つて電極から離れて別に水素原子があるから(19)による分解の外に或適當な位置に於ける二個の分子の二個の水素原子から水素分子が生成される。その機構は(7)に示した通りである。それ故に電極面から水素を發生して居る様に見えても其電極は水素ポテンチアルを示さないのである。

(6) 及び (7) で表した $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}'$ の吸着から出發する酸化を再び簡單な式で書く



即ち(21)の如く吸着された分子は吸着された水素原子を残して蟻酸を遊離し、残つた水素原子はイオンとなる場合と(22)の如く二個の吸着された分子が衝突して水素を發生する場合とがある。既に屢々述べた通り白金に於ては専ら(21)なる反應が起り他の金屬に於ては兩者が共に起る。兩方共之等の反應が起るのは兎も角 $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}'$ が放電を起すポテンチアルに達した後のことであるから總ての金屬電極に於て最初電流電壓曲線の上昇し始めるのはほぼ等しいポテンチアルに於て

(176) (竹上四郎) フォルムアルデヒドの電気的酸化に就て

である。

電流を遮断すると總ての場合に於て尚吸着された分子が(21)に従つて分解を起し其結果電極は水素を吸着した状態にある。故に電流遮断後も總ての金属電極は水素ポテンチアルに近く値を取るのである。

最初豫期した Schwingung の現象は銀電極を用ゐる場合に甚だ不規則にそれらしきものを認めた外遂にこれを認める事が出来なかつた。