Zn⁺⁺-S₂O₃-- 錯イオンの錯生成定数 と電着

橋本仁蔵

Formation constant of zinc-thiosulfate complex and electroplating of zinc with rotated platinum disc electrode.

Jinzo Hashimoto

From the polarographic data obtained in the Zn-Na₂S₂O₃ system the stepwise formation of two zinc-thiosulfate complexes, Zn (S_2O_3) and $Zn(S_2O_3)_2^{--}$ has been confirmed.

The formation constants of the complexes have been determined to be 2.3 ± 0.2 and 6.0 ± 0.9 respectively by the calculation following the De Ford-Fume's method. Under the same conditions the electroplating of zinc has been performed with a new designed platinum disc electrode.

The internal electrolytic circuit,

Mg | KCl | KCl agar bridge | Zn⁺⁺-S₂O₃⁻⁻ | Pt is used. This electroplating method may well be applied for the radiochemical separation and mounting of zinc.

亜鉛の電着に、チオ硫酸イオンを錯形成剤として用いたとき、亜鉛がどのような溶存状態をとるか、またそれと電着の収率がどのような関係をもつかを検討するのがこの研究の目的である.

錯生成定数はポーラログラフ装置を使用して、De Ford、Hume の方法によって求め、電着は GM 計数装置に直ちに応用できるように工夫試作した電極を用いて、内部電解法によって行った 得られた錯生成定数は 2.3 ± 0.2 および 6.0 ± 0.9 であり、2 種の錯イオン、Zn (S_2O_3)

30 一橋大学研究年報 自然科学研究 5

と Zn(S₂O₃)₂-- の存在が考えられる.

その組成と電着収率は特に明確な関係は得られないが、金属マグネシウム対極による回転白金円板電極への電着は装置と操作の簡便・迅速性からみて、放射化学実験に用いてよい方法である.

1. 緒 言

チオ硫酸イオンの共存は金属の電着によい結果を与えるという(1). DeFord, Hume の解析法(2)は可逆電極反応に対して適用され, 錯形成剤の濃度を変えたとき逐次的に生成する錯体の活量係数をすべて1と仮定するとともに, 塩橋による接触電位を無視できる程小さいと仮定している. 筆者は硝酸ナトリウムによりイオン強度を終始3に保ったが, この場合も前記の仮定を前提条件とした.

田中らの方法⁽³⁾はこの場合,錯形成剤の添加による電流値の変化が小さいから適用できない.固体金属を対極とし電位差計による方法も試みたが、ポーラログラフ法による値と一致しない.これは内部電解による濃度変化と,対極金属の表面状態の変化に原因すると考える.

また、電着の収率は添加したチオ硫酸ナトリウム量に応ずる錯体の 種類だけでなく、回転白金円板電極の構造、回転数、温度等にも関係 する.

内部電解法は対極に選んだ金属が電極電位を決定するから、電位の 選定は不連続であるが、装置と操作はきわめて簡便で、放射化学に応 用した場合有用であると思う.

2. 装置

ポーラログラフ: 柳本製, PB 105 型, 自記式

電位差計: Leeds & Northrup 社製, K 型

真空管電圧計: 東亜電波 KK 製

pH メーター: 東亜電波 KK 製, HM-5 型

温度: 25.0±0.1°C, 恒温槽使用

天秤:メトラー直視天秤使用 (秤量感度 0.01 mg)

滴下水銀電極:支持電解液中で, m=1.33 mg sec^{-1} , t = 3.45 sec, $m^{2/3} t^{1/6} = 1.49 mg^{2/3} sec^{-1/2}$

回転白金円板電極:ポリエチレン製, Fig. 1 の構造をもち、回転数は Andrew-George 会社 製回転計によれば 1100 r. p. m., 白金板の厚さ 0.5 mm で、直径 2.0 cm で取外して GM 計数 装置の棚に合致する.

3. 試 薬

硝酸亜鉛溶液は硝酸亜鉛を水に溶解して調製 し, 重量法で濃度を決定した. 濃度は錯生成定 数測定の場合は 1.24×10⁻² mole/l, 電着実験の 場合は 1.043 mole/1.

チオ硫酸ナトリウム溶液はチオ硫酸ナトリウ ムを水に溶解して調製し、ヨード滴定法で濃 度を決定,これを亜鉛イオン 1.24×10⁻³mole/1 に対し 0~1.0 mole/1

まで変化させて共存させて試料溶液とする.

電位差計法で用いた対極は 99.9% の純度をもつ金属カドミウム棒 であり、内部電解で用いた対極は 99.99% の金属マグネシウム棒であ る. ともに希塩酸で前処理して用いた.

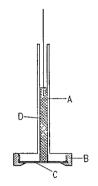
pH の調節は 0.01 mole/1 水酸化ナトリウム溶液と 0.01 mole/1 硝 酸によって行い、イオン強度は 0.1 mole/1 硝酸ナトリウムを用いてす べて3にした.

試薬はすべて国産特級品を使用し、金属マグネシウムのみ Johnson, Matthey & Co. 製を用いた.

4. 電流一電圧曲線の検討

亜鉛濃度 1.24×10⁻³ mole/1 の 0.1 mole/1 チオ硫酸ナトリウム溶液 (極大抑制剤ゼラチン0.01%) の pH を変えて, 電流一電圧曲線を調 べたところ,pH<3.50 では亜鉛還元波は水素波で覆われ,3.5<pH

Fig 1 Rotated platinum disc electrode



A.B: rotated electrode (polyethylene) C: platinum disc D: mercury contact

32 一橋大学研究年報 自然科学研究 5

<5.0 では水素波と亜鉛波が重って傾斜の大きい波を示す. そこで pH をすべて 6.42 に調節して実験を行った. また, アルカリ側では 水酸化亜鉛が沈殿する.

次に、亜鉛濃度 1.24×10^{-3} mole/l pH 6.42, イオン強度 3 の条件でチオ硫酸イオン濃度を $0.00 \sim 0.96$ mole/l の範囲で変化させて電流一電圧曲線を求め、 $E \sim \log i/(i_1-i)$ から傾斜値を求めた。その結果が Table I であり、チオ硫酸イオン濃度が約 0.6 mole/l までは理論値の 30 mV に近いから、可逆波として扱ってよいと考える。

Table I Relation between concentration of S ₂ O ₃ — and slope	Table I	Relation betwee	n concentration	of	S_2O_3 —	and	slope
---	---------	-----------------	-----------------	----	------------	-----	-------

S_2O_3 —conc(mole/l)	slope(mV)	S ₂ O ₃ —conc(mole/l)	slope(mV)
0.000	32.6	0.48	33.8
0.012	32.1	0.54	34.0
0.06	32.6	0.60	33.9
0.12	32.5	0.66	36.0
0.18	32.2	0.72	40.2
0.24	31.6	0.78	40.7
0.30	31.7	0.84	40.5
0.36	32.8	0.90	41.0
0.42	32.3	0.96	42.4

Table II Relation between the height of mercury reservoir and limiting Current

$h_{\rm corr.}(\rm cm)$	$i_l(\mu A)$	i ₁ ·h _{corr} 1/
77.49	3.89	0.442
73.49	3.60	0.421
69.49	3.57	0.440
65.49	3.53	0.43_{6}
61.49	3.41	0.435

また, 亜鉛濃度 1.24×10^{-3} mole/l, pH 6.42, イオン強度 3 の 0.4 mole/l チオ硫酸ナトリウム溶液を用いて, 逆圧を補正した水銀溜の高さ $h_{corr.}$ と限界電流との関係を求めた結果, Table II を得た. Table II にみられるように, $i_1 \cdot h_{corr.}^{-1/2}$ が一定であるから, 電極反応は拡散律速である.

5. DeFord, Hume の方法による錯生成定数

傾斜を求めたときと同じ実験条件で、DeFord、Hume の Fj(X)* を求めて Table III の結果を得た. 電流一電圧曲線の始端電圧と最 終電圧を電位差計で 0.1 mV まで規正し, logi/(i_i-i) が零となる点を半波電位として, それを記録紙の長さの比から求めた.

Table	III	$\mathbf{F}\mathbf{j}$	values	calculated	with	the	DeFord	and
Hun	ie's	met	hod					

-				
S ₂ O ₃ —conc(mole/l)	$-\mathrm{E}_{1/2}(\mathrm{VvsSCE})$	F ₀ (x)	F _i (x)	$F_2(x)$
0.00	1.0033	(1.00)		_
0.06	1.0082	1.11	1.88	
0.12	1.0178	1.48	4.08	_
0.18	1.0191	1.59	3.27	5.83
0.24	1.0245	1.90	3.72	6.13
0.34	1.0294	2.20	3.99	5.80
0.36	1.0363	2.81	5.02	7.69
0.42	1.0358	2.41	4.13	4.48
0.60	1.0513	4.39	5.65	5.67
0.72	1.0652	6.22	7.25	6.94
0.84	1.0703	7.25	7.45	6.19
0.90	1.0867	11.93	12.14	10.99
0.96	1.0831	10.69	10.10	8.18

Table III の数値を図示すると Fig. 2 のようになり, $F_1(x)$ の外挿点および $F_2(x)$ の外挿点からそれぞれ錯生成定数 $K_1=2.3\pm0.2$, $K_2=6.0\pm0.9$ を得た.

また F₂(x) が零次函数を示すことから、溶液中には亜鉛イオン、 [ZnS₂O₃], [Zn(S₂O₃)₂] -- の 3 種のイオンが存在すると考えられる. ただし、K₁, K₂ は次のように定義される.

$$Zn^{++} + S_2O_3 \xrightarrow{-} ZnS_2O_3 \qquad K_1 = \frac{(ZnS_2O_3)}{(Zn^{++})(S_2O_3^{--})} \cdots (1)$$

$$Zn^{++} + 2 S_2O_3 \xrightarrow{-} (Zn(S_2O_3)_2)^{--}$$

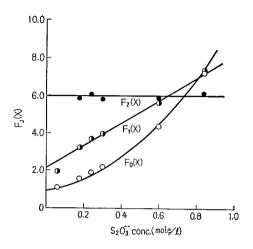
$$K_2 = \frac{(Zn(S_2O_3)_2^{--})}{(Zn^{++})(S_2O_3^{--})^2} \cdots (2)$$

$$(Zn^{++})_t = (Zn^{++}) + (ZnS_2O_3) + (Zn(S_2O_3)_2)^{--} \cdots (3)$$

*
$$F_0(\mathbf{x}) = \sum_{J} \frac{K_J C_X^J f_{X^J}}{f_{MX_J}} = \operatorname{antilog} \left\{ 0.435 \frac{nF}{RT} \left((E_{\frac{1}{2}})_s - (E_{\frac{1}{2}})_s \right) + \log \frac{I_s}{I_c} \right\},$$

 $F_1(\mathbf{x}) = \left(F_0(\mathbf{x}) - (k_0/f_s) \right) / C_X f_X, \ F_2(\mathbf{x}) = \left(F_1(\mathbf{x}) - (k_1/f_{MX}) \right) / C_X f_X, \ \cdots$

Fig 2 Fj(x) value calculated with the DeFord and Hume's Method



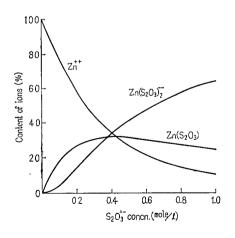


Fig 3 Effect of $\mathrm{S}_2\mathrm{O}_3^{--}$ concn. on content of complex ions

ただし, (3)式の [Zn++]t は全亜鉛イオン濃度を, [Zn++]は平衡状態にある水和亜鉛イオン濃度をあらわす.

次に、 $K_1=2.3\pm$ 0.2, $K_2=6.0\pm0.9$ および(1),(2),(3) 式から溶液の組成を求めると Fig. 3 の曲線を得る.

6. 電位差法による錯生成定数

Burns, Hume の方法⁽⁵⁾とほぼ同様な実験法を行った. すなわち, H 型セルを 2 個硝酸カリウム寒天橋によって組み合わせ, 次のセル をつくる.

 $-\mathrm{Cd} \mid \mathrm{Zn^{++}} + \mathrm{S}_2\mathrm{O}_3^{--} \mid \mathrm{KNO}_3$ 寒天橋 $\mid \mathrm{Zn^{++}} \mid \, \mathrm{Dn}$ メル電極 + 亜鉛イオン濃度 1.24×10^{-3} mole/l としておき,片側のセル中のチオ硫酸イオン濃度を $0.00 \sim 0.96$ mole/l に変化させて,カドミウム-カロメル電極間の電位差変化量を測定する.測定値を用い Leden の解析法 $^{(6)}$ により錯生成定数を求めると, $\mathrm{K}_1 = 11.0 \pm 0.2$ と $\mathrm{K}_2 = 22.8 \pm 1.0$ を得る.また,このとき $\mathrm{Zn^{++}}$, $(\mathrm{ZnS}_2\mathrm{O}_3)$, $(\mathrm{Zn}(\mathrm{S}_2\mathrm{O}_3)_2)^{--}$ の 3 種のイオンの存在が認められる.

この測定は、Novakovskii ら $^{(7)}$ が電位差法で pK=2.13, 2.95, 錯体の種類 $[Zn(S_2O_3)_2]$ — という結果を得ているので特に行った.しかし、電極を電位差計に接続後約 30 分は電位差が安定しない.そこで 30 分経過後約 5 分の間隔で電位を測定し,安定してから 2 回の測定値の平均値をとって電位を求めた.測定後カドミウム金属棒の表面は黒色となり,明らかに内部電解による表面状態の変化を示している.測定開始直後 30 分くらい電位が安定しないこともこれに原因すると思われる.

したがって、錯生成定数は絶えず電極表面の更新されるポーラログラフ法による値がより信頼できると考えられる。また、3 種の溶存状態も実験結果から十分に考えられる。

6. 回転白金円板電極による電着

Fig. 1 の回転白金円板電極を用い、H 型セル中で金属マグネシウム棒を対極に使用して次の接続で内部電解を行う。このときの起電力は真空管電圧計によれば約 $-1.6\,\mathrm{V}$ である。

Mg | KCl | KCl 寒天橋 | Zn+++S₂O₃-- | Pt このとき起る変化は

亜鉛 2.086×10^{-3} mole/l 溶液 0.05 cc に種々の量の 0.996 mole/l チオ硫酸イオンを加え、これを 25 cc にうすめて $(Zn^{++}3.41 \text{ mg/}25 \text{ cc})$ 60 分間内部電解したときの収率を Table IV に示した.この時使用した白金円板は 10 N 温硝酸で処理し再び用いる.Table IV の組成欄の数値は Fig. 3 からチオ硫酸イオンと亜鉛イオンの濃度比を外挿して求めた.ただし,Fig. 3 は亜鉛の 1.24×10^{-3} mole/l の濃度で求めたものであるから,この電着の場合とやや条件が異るが,電着開始時の溶液組成の参考となると思う.

Table IV Composition of soln. and yield on electro-plating

$\begin{array}{l} 0.996 mole/l \;\; Na_{2}S_{2}O_{3}(cc) \\ \\ composition(\%) \;\; \begin{cases} Zn^{++} \\ (Zn(S_{2}O_{3})) \\ (Zn(S_{2}O_{3})_{2}^{}) \end{cases} \\ \\ yield(\%) \end{array}$		3	5	10	12	16.9	20
	$\sum n^{++}$	84	76	52	46	34	29
composition(%)	$\langle (Zn(S_2O_3)) \rangle$	14	20	29	31	32	32
	$\langle (Zn(S_2O_3)_2 -) \rangle$	2	4	19	23	33	39
yield(%)		70.1	74.5	76.3	59.0	55 8	55.2

電着状態はチオ硫酸イオンが共存した場合の方が共存しないときよりも緻密で良好である。また、Fig. 3 において、 Zn^{++} 、 $[ZnS_2O_3]$ 、 $[Zn(S_2O_3)_2]^{--}$ がほぼひとしくなる溶液組成。またはそれ以上のチオ硫酸イオンの共存下では、円板電極の周辺にのみ厚く電着し、中心部は薄くなるか、円形の電着しない部分ができる。これは溶液と電極の相対速度が周辺において大きく、中心部で小さいため、電極一溶液界面の拡散層の厚さが均一でないため、その影響がこの液組成で特に顕著にあらわれたものと考える。

Karman⁽⁸⁾によれば電流値iは

$$i = nFADC/\delta n = \frac{nFAC}{1.62}D^{2/3} \eta^{-1/6} \omega^{1/2} \dots (5)$$

で与えられる. ただし, δn: 拡散層の厚さ, n: 還元電子数, F: ファラデー定数, A: 電極表面積, C: 濃度, D: 拡散係数, η: 動粘性係数, ω: 角速度である.

また、Table IV の溶液組成は電着によって亜鉛濃度が減少すれば相対的にチオ硫酸イオン濃度が増加するから、 $[ZnS_2O_3]$ や $[Zn(S_2O_3)_2]$ が増加するであろう。しかし、それによる半波電位は Table III にみられるように -1.1 V vs SCE より負には移行せず、マグネシウム対極による電位 -1.6V で十分電解を継続できると考える。

いまセル抵抗を R とすれば、セルの起電力は電圧降下 iR にひとしく、次式が成り立つ.

ただし、 E^0 は各金属イオン一金属の標準酸化還元電位、 C^0 は電極表面での濃度をあらわす。いま電解により、亜鉛イオン濃度が減少すれば(6)式の右辺の値は減少し、左辺の R がほぼ一定であるから、i が指数函数的に減少する。筆者の実測したところでは、この電流減少は簡単ではなく、(6) 式だけでは説明できない。

文 献

- Garnes D. C., Lorenz G. A., Montillon C. H.: Trans. Electrochem. Soc., 77, 177 (1940)
- (2) D. D. DeFord, D. N. Hume: J. Am. Chem. Soc., 73, 5321 (1951)
- (3) N. Tanaka, K. Kato: Bull. Chem. Soc. Jap., 32, 516 (1959)
- (4) J. J. Lingane: "Electroanalytical Chemistry" p. 434 (1958). Interscience Publishers, Inc., New York
- (5) E A. Burns, D. N. Hume: J. Am. Chem. Soc., 78, 3958 (1956)
- (6) I. Leden: Z. physik. Chem., A 188, 160 (1941)
- (7) M. S. Novakovskii, M. G. Mushkina: Ukrain, Khim. Zhur., 22,313 (1956) Am. Chem. Abst., 51, 51 i (1957)
- (8) M. von Stackerberg ポーラログラフィー: 5, 120 (1957)