

o-,m-,p-, アニシジンのボルタメトリー およびその分析化学的応用¹⁾

橋 本 仁 蔵

Voltametry of o-, m- and p-anisidine and its analytical application.

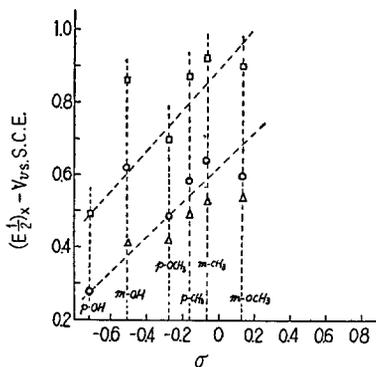
by Jinzo Hashimoto

(1) The well defined current-voltage curves of o-, m-, and p-anisidine in an acidic solution were obtained with the rotated platinum electrode, and the difference in the half wave potential of them was found to be closely related to the difference of species and situation of the radicals in substituted anilines.

Several related compounds, such as o-, m-, p-toluidine and o-, m-, p-aminophenol were also examined for the purpose of finding the relation between the half wave potentials of substituted anilines and the radical constant σ .

A graphic representation of the relation between the half-wave potentials of substituted anilines and radical constant σ calculated by Jaffe¹⁾ is shown in Fig. 1. In Fig. 1, the exp-

Fig. 1 Relation between half wave potential $(E_{1/2})_x$ and radical constant σ

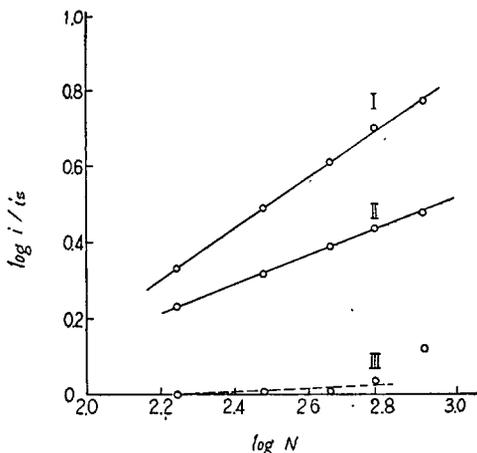


- 0.1N H₂SO₄ soln.
- CH₃COOH-CH₃COONa buffer soln. (pH = 4.58)
- △ NH₄OH-NH₄Cl buffer soln. (pH=9.80)

perimental data are fairly deviated from the linear relationship expected from Hammett's law.

(2) The reproducibility of current is not good enough to warrant a satisfactory proportionality between the limiting current and the concentration, but the plotted line of $\log i/i_s$ values against $\log N$ shows good linearity as shown in Fig. 2. where i is the current with the use of rotated electrode, i_s the current with stationary electrode and N the number of rotation.

Fig. 2 Relation between $\log i/i_s$ and $\log N$



- I 10^{-4} mole/l p-anisidine in 0.1N H_2SO_4 soln.
 II 10^{-4} mole/l o-anisidine in 0.1N H_2SO_4 soln.
 III 5×10^{-5} mole/l m-anisidine in 0.1N H_2SO_4 soln.

The slope of the lines in Fig. 2 for o-, m-, p-anisidine are 0.38, 0.0 and 0.67, respectively.

In the previous papers^{2), 3)} the author reported the experimental equation, $i = a \cdot n \cdot F \cdot C \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot N^{1/3}$ for rotated platinum electrode, and $i_s = n \cdot F \cdot C \cdot A \cdot D \cdot (1/l)$ for stationary electrode, where n is the number of electrons, F the Faraday, C the concentration, A the electrode surface area and l the diffusion layer thickness.

According to these current equations, the slope of the line α is defined as follows

$$\log i/i_0 = \alpha \log N + K \quad K: \text{constant}$$

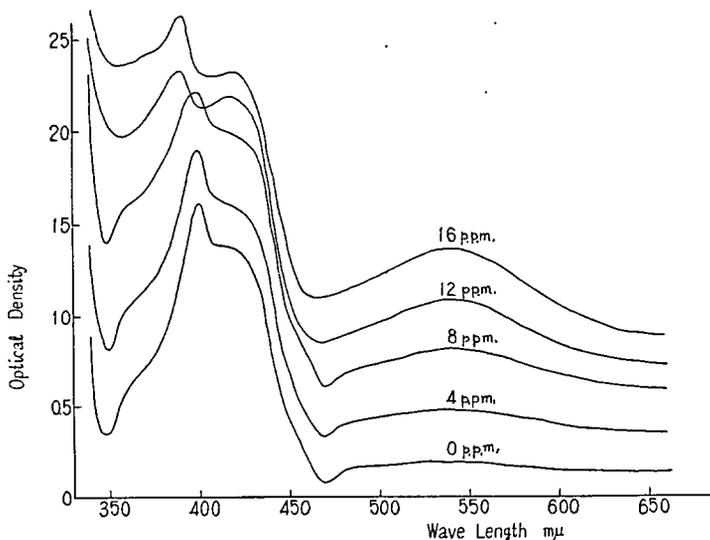
On the other hand, the mass transfer of anodically oxidizable substance is performed by diffusion and convection in supporting electrolytes, since the migration is negligibly small. Then the value of α must be affected by decreasing of the diffusion layer thickness⁵⁾, namely the increasing of the speed of rotation, in cases when the rate determining step of the electrode reaction is diffusion controlled.

Since the slopes are 0.38 and 0.67 in the electrode reactions of o- and p-anisidine, respectively, the rate determining steps in the electrode reactions of them seem to be diffusion controlled. On the contrary, that of m-anisidine seems to be rate controlled, because the slope is nearly equal to zero and is unaffected by the rate of rotation. The same phenomena are also observed in the case of thiourea and diethylthiourea.

(3) Color reaction of cobalt with p-anisidine

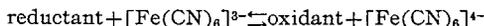
When a small amount of cobalt ion is present in the solution con-

Fig. 30 Absorption Spectra at pH 3.6



aining p-anisidine and ferricyanide ion, the pink color develops immediately in the solution. The absorption spectra of this colored solution at pH 3.6 with the use of Beckmann spectrophotometer are shown in Fig. 3. The relationship between the optical density and the concentration conforms to Beer's law at wave length 540 $m\mu$.

The assumption of the following equilibrium system may be reasonable to interpret the color reaction process of cobalt with p-anisidine and ferricyanide ion.



When a small amount of cobalt ion is present in the system, the insoluble cobalt ferrocyanide is formed immediately, thus shifting the equilibrium into the right hand side. The resulting substance is supposed to be quinone-form, which is adsorbed to the insoluble particles, producing the homogeneous color development.

This color reaction can be utilized for the spectrophotometric determination of cobalt in the range from zero up to 30 p. p. m.

LITERATURE

- 1) H. H. Jaffe : Chem. Revs. 53, 191 (1953)
- 2), 3) J. Hashimoto : J. Chem. Soc. Japan, pure chem. Sec. 78, 1729 (1957) ; 79, 583 (1958)
- 4) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane : "Polarography", Interscience, New York, p 410 (1952)
- 5) P. Delahay : "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience, New York, p 230 (1954)

1 研究経過の概要

固体電極として白金電極を用いる研究方法は決して新しいものではなく、既に 20 世紀初め、Zeitschrift für physikalische Chemie に W. Nernst, S. Merriam らの論文²⁾がみられる。

しかし、当時においては理論、測定技術ともに古典的であり、その研究内容も観察の記述を主とするものであった。

1925 年、チェコスロバキアの J. Heyrovský は、滴下水銀電極を指示電極とする、いわゆるポーラログラフィーを創始し、以来多くの研究者によって理論的・実験的研究が行われ、著しい進歩がみられた。

著者もまた幾つかの論文を発表したが、現在それは全く実用段階にあり、理学・医学・工学など多方面にわたって用いられている。

滴下水銀電極の採用とともに、固体電極は性質・構造がより一般的であるにもかかわらず、研究対称として顧られることは少なかった。それは滴下水銀電極の表面が、絶えず自然に更新されるという長所に頼り過ぎたことに原因すると思われる。

固体電極は指示電極としての基礎研究の不十分なままに、むしろ電気化学工業などの実用面でのみ重要視されてきた。

実際、滴下水銀電極は、液体金属の水銀を毛細管から滴下するという、いわば特殊な構造に依存するものであって、過去 30 年間にその理論体系が一応完成されても、それは実用固体電極に対し、直ちに適用はできない。

しかしながら、ポーログラフィーにおいて達成された理論的方法や測定技術は、立ち遅れた固体指示電極の基礎研究に対して、有力な研究手段を与えるものである。

このような可能性と必要性の認識をもって、著者は固体指示電極として白金線電極を採用し、希薄な試料溶液中でそれを回転して用いて研究を行った。

電極を回転した理由は、ふつう固体電極を使用する際には試料溶液の組成を均一にし、電流感度を上げるため攪拌するが、この際電極と溶液との相対速度を定量的に論ずることは困難であるから、逆に電極を処定の速度で回転したのである。

このようにして電極を使用する場合、(1) 滴下水銀電極の約 100 倍の電流感度が得られること、(2) 滴下水銀電極では不可能な陽極酸化領域の研究が可能なこと、(3) 酸化反応機構の研究および反応速度論的な新しい研究分野が開拓できることを知った。

しかし実験的に再現性のよい測定値を得るためには、経験的に次の条件に注意する必要がある³⁾。

- (1) 電極前処理に注意する。
- (2) 広面積のカロメル電極を数回準備し、これを交互に対極とし

て使用する。

(3) 電極をできるだけ偏心運動を少く高回転し、加電圧速度を低くする。たとえば電極回転数 1300 r. p. m. で、加電圧速度 $2.78 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ 以下とする。

(4) 電極酸化生成物が電極表面に非吸着性であること。

回転白金電極による測定も結局、電流—電圧曲線の解析に基いて行うが、問題となるのは電極反応である。微視的に考えると電極反応は吸着過程を含まなければ、復極剤物質の母液から電極表面への移動と、電極界面反応層での化学反応と、電極表面での電子授受に帰せられる。

復極剤の移動は表面拡散層で行われ、その仕方には拡散、対流、泳動の3通りが考えられる。

$$m = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) + vC + D \frac{nF}{RT} C \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) \quad (1)$$

(1) 式右辺の第1項は Fick の拡散法則に基き、 m : 移動量、 D : 拡散係数、 C : 濃度、 x : 電極表面からの距離である。第2項は電極と液と溶の相対運動の結果起る対流による移動量であるが理想的な層流ではなく、実際には複雑な乱流をとまうから、数学的な表現は困難である。ただし、 v は電極—溶液間の相対速度である。次に第3項は電極への復極剤の電気泳動による移動量をあらわし、 E は電極の電位をあらわす。実験の際には多量の支持解質を共存せしめるから、これは無視できる程度に小さい。

いま、電極を静止するならば(静止電極)、物質移動は全く拡散のみによって行われ、電流値は拡散支配であって次式で示される⁴⁾。

$$i_s = \frac{nFCAD^{1/2}}{l} \quad (2)$$

i_s : 拡散限界電流、 n : 電子数、 F : Faraday 定数、 A : 電極表面積、 C : 濃度、 D : 拡散係数、 l : 拡散層の厚さである。

次に電極を無限に速く回転させるならば(対流電極)、物質は理論上対流のみで移動し、得られる電流値は電極界面での化学反応によってのみ支配される。

回転白金電極は原理的には、静止・対流両電極の中間にあり実用上最も一般的である。電極-溶液界面の流れが完全な層流であれば、拡散層の厚さ l は理論上 $\sqrt{\pi D x/v}$ であるから、(2) 式より容易に電流値が界面相対速度に比例することがわかる。ただし、電子授受に先行する化学反応は十分速いものと仮定する。

しかし実際には拡散層では不規則な乱流をとともなうため厳密な数学的表現は難しいのである。著者はそこで、ヨウ素・フェロシアン・第一鉄・シアン各イオンを復極剤として実験的に電流式を決定した³⁾。

$$i = anFCAD^{2/3}N^{1/3} \quad (3)$$

ただし、 a は定数、 N は電極回転数である。用いた試料の電極反応はいずれも簡単な電子授受反応で、その速度は十分に速いであろうと推定される。したがって全電極反応は拡散律速的である。

(2), (3) 式の比を求め、対数をとれば (4) 式となる。

$$\log \frac{i}{i_s} = \frac{1}{3} \log N + \text{const.} \quad (4)$$

ただし、 $\text{const.} = \log a \cdot l \cdot D^{1/6}$ (定数) である。そこで、 $\log i/i_s - \log N$ 関係が実験的に求められるならば、その傾斜は、回転数すなわち拡散層の厚さの変化に応ずる物質移動の変化が、いかに電流値に影響するかをあらわす。したがって、傾斜が $1/3$ 附近ならば全電極反応は拡散律速的であり、これより遙かに低ければ反応律速であろうと判断される。このことは復極剤の酸化反応速度定数を比較できれば一層興味あることである。

いま、復極剤の反応開始時の濃度を C_0 、反応開始後 t 時間後の反応量を x 、反応速度定数を k とすれば、 $i_0 = K \cdot C_0$ 、 $i_t = K(C_0 - x)$ 、 $k = 1/t \cdot \ln C_0/(C_0 - x)$ であるから、

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{i_0}{i_t} \quad (5)$$

ただし、拡散律速の場合 $K = nFAD^{2/3}N^{1/3}$ である。したがって、加電圧を限界電流の得られる一定値にしておき、時間-電流曲線を求め、電流値 i_0 、 i_t を適当な間隔にとって速度定数が計算できる。この時、

酸化剤を多量に用いれば反応は一次反応である。

著者は復極剤として、今回は数種のアニリン誘導体を選んだ。当然、オルト・メタ・パラの異性体はその立体構造が異なるから、拡散速度が違ふであろうし、特に置換基が変わった時には異性体同志あるいは置換体相互に分子内電子密度に大きな相違を有するものと考えられる。これらの分子が電極表面に拡散によって到達してから後、電極の電場の影響で分極し、立体的分子構造の変化をまず起す。それにともなって次に、分子中の最高被占電子軌道 φ_D と、白金電極のその電位における最低空電子軌道 φ_E との間に、遷移状態電子軌道 (transition-state-orbital) φ が形成される。

$$\varphi = C_D \varphi_D + C_E \varphi_E \quad (6)$$

C_D , C_E は混合係数である。先述の復極剤立体構造変化は 1 個または数個の φ 軌道を最小のエネルギーで形成するために起ると考えられ、そのエネルギーが全電極反応の活性化エネルギーの大半を占めるだろう。この活性化エネルギーの量はアニリン置換体の置換基の違い、および同一置換体でもオルト・メタ・パラ異性体によって異なることが期待され、それは電流-電圧曲線の半波電位にあらわれるだろう。

これらのアニリン誘導体の分子内電子密度の局在は、ベンゼン核中の π 電子の状態を考えるならば、安息香酸置換体と対応関係にあるだろうと推定される。したがって置換基定数-半波電位間にハメットの法則⁵⁾の成立が予想される。ハメットの法則は有機反応論において検討されたところであったが、固体電極によるアニリン置換体の酸化に関しての考察は海内外を通じて現在まで全くなされていない。

一方、アニシジンと赤血塩の混合試薬はコバルトイオンにより赤紫色に発色するが、その発色反応機構の考察に電極反応における測定結果がよい手懸りを与えるであろう。

以上述べたような予測をもって研究を行ったところ、ほぼ満足すべき結果を得たのでここに発表する次第である。

2 装置と試薬

ポーラログラフは柳本製自記記録式 PB 105 型を用い、加電圧速度 2.78 mV/sec, 加電圧方向零→正, 電解瓶は H 型, 温度 $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ (恒温槽) の条件で使用した。白金電極は直径 0.5 mm, 長さ 4 mm, 垂直型のもを 0.1 V で約 2 分間 10 N 硝酸中で前処理し, 水洗後使用, 回転数 1300 r. p. m. ただし, 回転数-電流関係を調べる際には, モーターと電極間の溝車の直径比を変えて, 電極回転数を 175, 300, 455, 600, 815 r. p. m. に調節した。回転数は 175 r. p. m. の場合, 目で回転数を数え, 他は溝車の直径比から計算して求めた。ただし, 1300 r. p. m. の場合だけスイス Andrew George 会社製の回転計で回転数を測った。

o-, m-, p- アニシジン, アミノフェノール, トルイジン (いずれも東京化成 KK 製, o-トルイジンは純度 98%, m-トルイジンは純度 99%, 他は一級試薬) の一定量を使用前にアルコールに溶解, 実験直前にそれを支持電解液に溶解して用いた。発色反応の検討には, ベックマン分光光度計と中村科学器械 KK 製光電比色計を使用した。

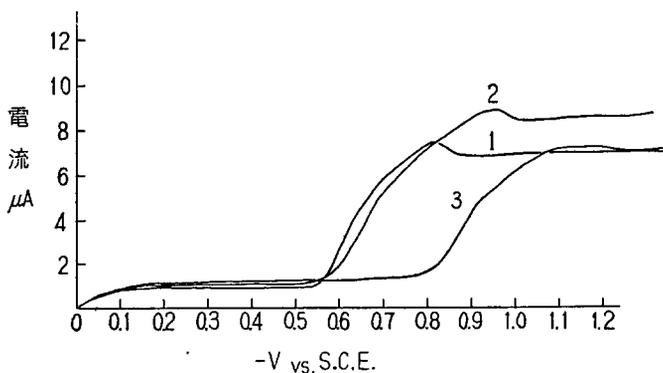
3 実験結果

(1) 置換基および pH の半波電位に及ぼす影響

アニリンおよび o-, m-, p- アニシジンの 0.1N 硫酸溶液の電流-電圧曲線の 1 例を図 1 にかかげた。極大が現われ, 電流値の再現性は不十分で, $E - \log i/(i_i - i)$ は直線関係にない。したがって, 全電極反応は少なくとも非可逆反応である。次に, アニリンに対する, 置換基の種類と位置の違いによる半波電位の変化を知るため, アニシジンの他に, アミノフェノールとトルイジンのそれぞれ o-, m-, p- 異性体を試料として実験した。すなわち, 0.1N 硫酸溶液と, 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 4.58) および水酸化アンモニウム-塩化アンモニウム緩衝溶液 (pH 9.80) 中で, それぞれ半波電位を求め, それを表 1 にまとめた。いずれも 3 回測定した値の平均値である。

また, pH を種々の値に調節した水酸化アンモニウム-塩化アンモニウム溶液および塩酸-塩化アンモニウム溶液中で o-, m-, p-, アニシ

図1 o-, m-, p- アニシジンの電流 - 電圧曲線



1. o- アニシジン 0.1 N H₂SO₄ 溶液
 2. p- アニシジン 0.1 N H₂SO₄ 溶液
 3. m- アニシジン 0.1 N H₂SO₄ 溶液
 $N=1300$ r. p. m. $dv/dt=2.77$ mV/sec

表 1
置換基と半波電位*との関係

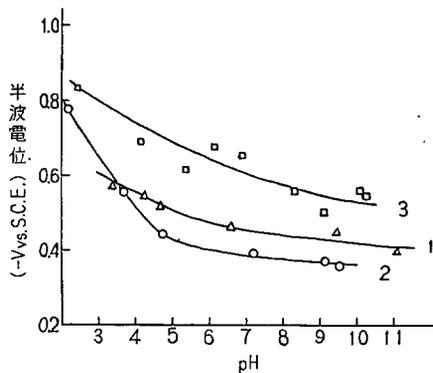
置換-アニリン**	$E_{1/2}$, V vs. S. C. E. pH=9.80	$E_{1/2}$, V vs. S. C. E. pH=4.58	$E_{1/2}$, V vs. S. C. E. 0.1 N H ₂ SO ₄
o- アニシジン	0.40 ₉	0.47 ₀	0.63 ₉
m- アニシジン	0.53 ₂	0.59 ₂	0.89 ₇
p- アニシジン	0.41 ₅	0.48 ₁	0.69 ₂
o- アミノフェノール	—***	0.27 ₅	0.62 ₀
m- アミノフェノール	0.40 ₅	0.62 ₀	0.85 ₁
p- アミノフェノール	—***	0.27 ₀	0.41 ₀
o- トルイジン	0.51 ₆	0.65 ₀	0.82 ₅
m- トルイジン	0.52 ₅	0.63 ₇	0.91 ₅
p- トルイジン	0.48 ₄	0.58 ₀	0.86 ₅
アニリン	0.59 ₀	0.78 ₀	0.89 ₀

* 測定値の最大偏差 0.53%, ** 試料濃度 $1\sim 2 \times 10^{-4}$ mole/l, *** 明確な電流-電圧曲線が得られない。

ジンの電流-電圧

図2. pH- 半波電位関係

曲線を測定し、pH-半波電位関係を求め、図2を得た。pH 6以上の領域で半波電位の一定する傾向がみられる。また、0.1 N 硫酸溶液に比べ、緩衝溶液中で極大電流が一般に大きく現れる傾向が観察された。しかし、pH 値との定量的な関係は見出せなかった。



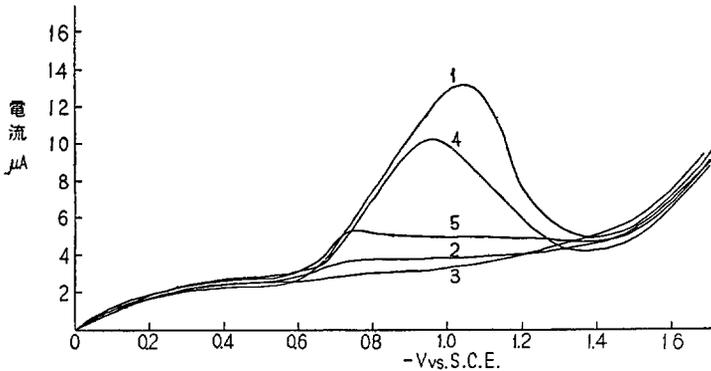
1. o- アニシジン $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$, $\text{NH}_4\text{Cl-HCl}$ 溶液
2. p- アニシジン $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$, $\text{NH}_4\text{Cl-HCl}$ 溶液
3. m- アニシジン $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$, $\text{NH}_4\text{Cl-HCl}$ 溶液

(2) 濃度-電流関係

o- アニシジン 0.1 N 硫酸溶液を試料とし、電極回転数 815 r. p. m. で電流-電圧曲線を求めた場合、図3の曲線(1)となり、極大が現われた。電極を試料をそのままに、再び電流-電圧曲線を記録すると曲線(2)となり、極大電流は減少し、同時に限界電流の減少もみられる。さらにくり返すと曲線(3)となる。この時白金電極表面は黒紫色の酸化生成物で厚く覆われる。この電流値減少の原因として、電解による試料濃度の減少、溶存酸素などによる試料の酸化も考えられるが、主として酸化生成物の吸着による電極有効面積の減少が起るためと考える。一度汚れた電極は、紙でぬぐい、アルコールで洗い、硝酸処理すれば、ほとんど完全に復旧する。

表面活性剤として、3.07% ラウリルスルホン酸ナトリウム水溶液、1.86% 硫酸ドデシルアルコール水溶液を用い、電流-電圧曲線に対する表面活性剤の影響を調べた。良好な極大抑制効果を示すものはラウ

図3 電極表面状態の変化による電流-電圧曲線の変化



- 1, 5×10^{-5} mole/l o- アニシジン 0.1N 硫酸溶液
- 2, 3, くり返し同一試料についてとった電流-電圧曲線
- 4, 5×10^{-5} mole/l o-アニシジン 0.1N 硫酸溶液, ラウリルスルホン酸ナトリウム 0.005%
- 5, 5×10^{-5} mole/l o- アニシジン 0.1N 硫酸溶液, ラウリルスルホン酸ナトリウム 0.01%

リルスルホン酸ナトリウムで、図3のように試料溶液に対し0.01%で極大が消失する。しかし、この場合も電極表面に厚く酸化生成物の吸着が起り、電流値の再現性は十分でない。次に、アルコール洗滌、硝酸前処理を毎行行って、濃度範囲 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ mole/l の間で濃度-電流関係を検討したが、満足できる結果は得られなかった。

(3) 電極回転数-電流関係

o-, m-, p- アニシジン 0.1 N 硫酸溶液を試料に、それぞれ加電圧を 0.85, 0.92, 0.92 V vs. S. C. E. で一定させ、回転数に応ずる電流値 i を求めた。また電極静止時の電流値 i_s をもその都度測定した。それを表2にまとめたが、表中同一試料、同一濃度であるにもかかわらず、 i_s 値が異なるのは、測定毎に試料を新たに電解瓶に入れたり、電極表面処理をした際のわずかな条件の変化によるものと思う。

(4) 過酸化水素と赤血塩による酸化

表 2
電極回転数と電流との関係

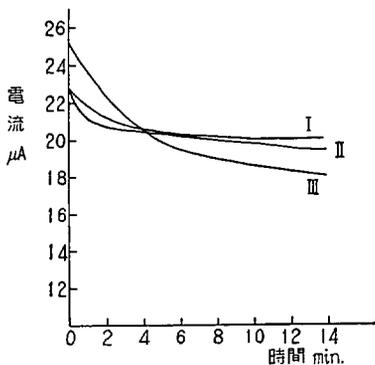
	電極回転数 r. p. m.	815	600	455	300	175
o-	$i, \mu A$	26.48	18.48	15.68	12.90	10.24
	$i_s, \mu A$	8.88	6.80	6.40	6.23	6.00
	i/i_s	2.98	2.71	2.45	2.07	1.70
m-	$i, \mu A$	4.80	3.60	3.80	4.52	4.72
	$i_s, \mu A$	3.60	3.28	3.72	4.40	4.68
	i/i_s	1.33	1.09	1.02	1.02	1.00
p-	$i, \mu A$	35.20	23.20	22.35	17.41	12.00
	$i_s, \mu A$	5.92	4.60	5.47	5.60	5.60
	i/i_s	5.94	5.04	4.08	3.10	2.14

o-, m-, p- アニシジン 0.1 N 硫酸溶液を試料として、加電圧をそれぞれ 0.85, 0.92, 0.92 V vs. S. C. E. に一定させ、電流-時間曲線を測定した。図4, 5, 6 の曲線の I のように時間とともに電流値の減少がみられ、3 者を比較すると、o- アニシジン > p- アニシジン > m- アニシジンの順である。これは溶液中における復極剤の安定度を示すものである。

次に試料溶液にフェリシアン化カリウムを加え、電流-時間曲線を測定したが、図4, 5, 6 の曲線 II のように大きな変化は現われない。これは酸化反応の結果、アニシジンと当量のフェロシアンイオンが生成し、これが同じ加電圧で電流を与えるためであると考えられる。

しかし試料溶液にフェリシアンイオンとともに、コバルトイオンを加えて電流-電圧曲線を求めると、p- アニシジンの場合、図 6 曲線 III のように大きな電流減少が起る。これは反応生成物のフェロシアンイオンがコバルトイオンと結合して難溶性物質をつくり、系から除かれ

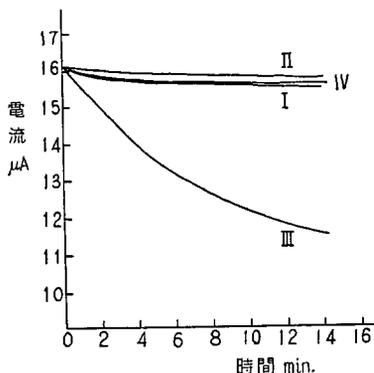
図4 o-アニシジンの酸化



加電圧=0.85 V vs. S. C. E. Sens=0.2 μ A/mm Damp. Con.=2000 μ F $dv/dt=2.77$ mV/sec., $N=1300$ r. p. m.

- I. o-アニシジン 2×10^{-4} mole/l
- II. o-アニシジン + $K_3[Fe(CN)_6]$ 約100倍
- III. o-アニシジン + H_2O_2 約150倍

図5 m-アニシジンの酸化



加電圧=0.92 V vs S. C. E., Sens.=0.2 μ A/mm, $dv/dt=2.77$ mV/sec. Damp. Com.=2000 μ F, $N=1300$ r. p. m.

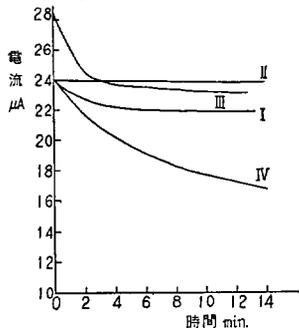
- 曲線 I m-アニシジン 2×10^{-4} mole/l
- 曲線 II. m-アニシジン + $K_3[Fe(CN)_6]$ 約100倍
- 曲線 III. m-アニシジン + H_2O_2 約150倍
- 曲線 IV. m-アニシジン + $K_3[Fe(CN)_6]$ + Co^{++}

るためその電流が減少するためと思われる。またこの時、試料溶液は薄い赤紫色に発色する。

このような現象は、m-アニシジンの場合には図5曲線IVのように現われない。これは m-アニシジンが赤血塩によって、速かな酸化を受けないことに原因しよう。

次に酸化剤として過酸化水素を選ぶと、これは同じ加電圧で電流を与えないから、明確な電流-

図6 p-アニシジンの酸化



加電圧=0.92 V vs. S. C. E., Sens.=0.2 μ A/mm, Damp. Con.=2000 μ F, $dv/dt=2.77$ mV/sec., $N=1300$ r. p. m.

- I. p-アニシジン 2×10^{-4} mole/l
- II. p-アニシジン + $K_3[Fe(CN)_6]$ 約100倍
- III. p-アニシジン + $K_3[Fe(CN)_6]$ + Co
- IV. p-アニシジン + H_2O_2 約150倍

時間曲線が得られる。それは図4, 5 の曲線Ⅲおよび図6 の曲線Ⅳに明らかである。

o-, m-, p- アニシジンと過酸化水素との量比が 1: 150 であるから、両者間の反応次数は、電極反応とは無関係に均一な一次反応としてよい。そこで(5)式から反応速度定数を求めると、それぞれ $5_0 \times 10^{-2}$, $4.4_4 \times 10^{-2}$, $3.6_8 \times 10^{-2}$ cm. sec.⁻¹ となる。これらは約 10% の誤差範囲がある。

(5) p- アニシジン-赤血塩によるコバルトの発色反応⁶⁾

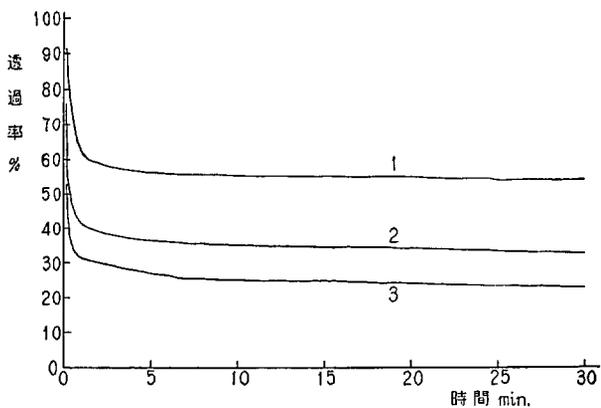
コバルト試料溶液 10 cc に、o-, m-, p- アニシジンのそれぞれ 5% アルコール溶液 5 滴を加えてよく混合し、これに 5% 赤血塩水溶液 7 滴を加えてよく振り、発色を調べたところ、o- アニシジンの場合速かに発色沈殿し、p- アニシジンは数分後透明な赤紫色に発色し、m- アニシジンは発色しない。p- アニシジン-赤血塩とコバルトイオンによる発色溶液は、420 m μ と 540 m μ に極大吸収波長をもち、透過率-時間関係を検討した結果図7を得た。図によれば、コバルトイオン濃度が 10 p. p. m. の場合発色反応は5分後完了する。

また、pH を種々の値に調節したコバルト試料溶液について、前記の方法で発色させ、pH- 透過率関係を求め、図8に図示した。

この結果によれば、pH 2 から 4 の範囲ではコバルトが存在しない場合、p- アニシジンの赤血塩による酸化は抑制され、コバルトの存在するときだけ発色する。この pH 範囲は、p- アニシジンの電極酸化における半波電位の 0.79 V から 0.51 V vs. S. C. E. の領域に相当し、この範囲でコバルトの比色分析が可能である。

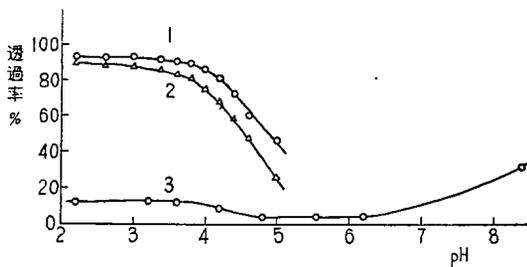
波長 540 m μ において、コバルト濃度-吸光度関係を検討した結果によれば、コバルト濃度 30 p. p. m. までベールの法則が成立する。

図7 透過率-時間関係 (緑色濾光板使用)



1. $\text{Co}^{++}10 \text{ p. p. m.} + \text{p-アニシジン} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ pH 1.6
2. $\text{Co}^{++}10 \text{ p. p. m.} + \text{p-アニシジン} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ pH 3.6
3. $\text{Co}^{++}20 \text{ p. p. m.} + \text{p-アニシジン} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ pH 3.6

図8 透過率-pH関係 (発色後 10 分経て測定)



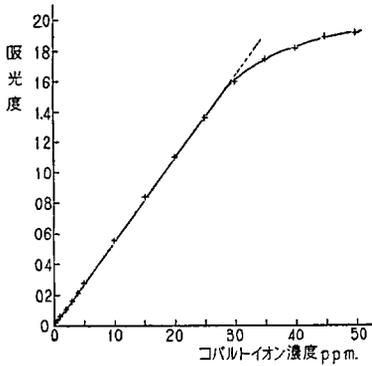
1. 橙色濾光板使用 p-アニシジン + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
2. 緑色濾光板使用 p-アニシジン + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
3. 10 p. p. m. $\text{Co}^{++} + \text{p-アニシジン} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

4 考 察

(1) ハメットの法則について

置換アニリン化合物の半波電位の違いは、当然アニリンに対する置

図9 コバルト濃度-吸光度関係
(波長 540 mμ)



換基の種類と位置の相違に原因すると考えられる。すなわち、電極表面反応層中で遷移状態軌道 ϕ の形成のための、アニリン置換体分子内電子密度の局在に対する置換基の影響が活性化エネルギー値にあらわれ、したがって半波電位に差違を与えらると思われる。

このことは、安息香酸およびその置換体の解離定数の比の対数值、すなわち置換基定

数 σ と次式の相関関係をもつと予想される。

$$\left(E\frac{1}{2}\right)_x - \left(E\frac{1}{2}\right)_a = \rho\sigma \quad (7)$$

ただし、 $\left(E\frac{1}{2}\right)_x$ は置換アニリン化合物の半波電位、 $\left(E\frac{1}{2}\right)_a$ は同一条件下のアニリンの半波電位、 ρ は反応の種類に依存する定数である。Jaffe⁷⁾の与えた置換基定数と表 1 の測定値を用い、(7) 式の成否をしらべるため、図 10 をつくった。

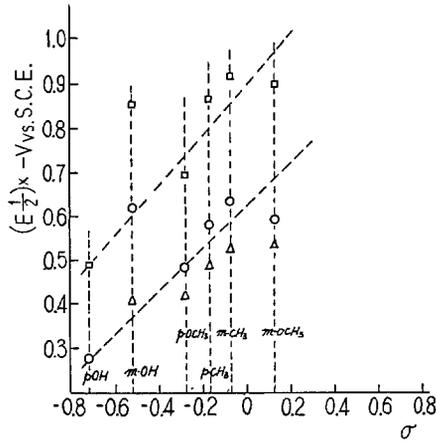
図 10 によれば、実験誤差をかなり超える(7)式からの偏移がみられる。このことは、安息香酸置換体のカルボキシル基の解離反応と、アニリン置換体のアミノ基の酸化反応との間に、電子密度の変化に十分な平行関係が成立しないためと考えられる。

アニリン置換体が電極表面で(6)式の電子軌道 ϕ を形成するときの自由エネルギー変化は、活性化エントロピーを同じと考えても分極

効果, 位置効果, 共鳴効果の和であってこれらは相互に関連し合っている。これら構造論的検討は今後行ってみたい。しかし, 反応因子 ρ については, 図 10

から少くとも $\rho > 0$ は言えると思う。このことはアニリン置換化合物の電極反応が酸解離的であって, すなわちプロトン放出をとまなうものであって, 置換基が電子吸引的役割を果すであろうと考えられる。換言すれば, 電極反応過程の中で何らかの形で水素イオンが参加するであろうし,

図10 $(E_{1/2})_x - \sigma$ 関係



- 0.1 N H₂SO₄ 溶液
- pH 4.58 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液
- △ pH 9.80 水酸化アンモニウム-塩化アンモニウム溶液

図 2 の pH-半波電位の関係からこの考えは支持される。

(2) 電極回転数と電流値との関係について

表 2 の測定値から (4) 式の $\log i/i_s - \log N$ 関係を求めると図 11 となり, o-, m-, p- アニシジンの傾斜値が求められる。それを表 3 に記した。表中, i , i_s および N はそれぞれ電極を回転して求めた電流値, 静止時に求めた電流値および電極回転数である。

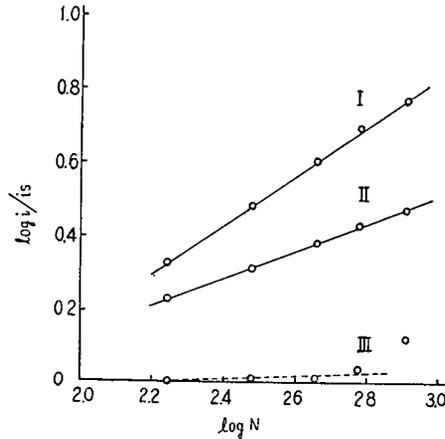
表 3 傾斜値

物質名	o-アニシジン	m-アニシジン	p-アニシジン
傾斜値	0.38	0	0.67
i/i_s	2.98	1.33	5.94

拡散層の厚さ

図11 $\log i/i_s - \log N$ 関係

8)は、電極の微かな偏心運動や乱流の影響などを考えれば複雑なものであろうが、回転数増加によって薄くなるだろうと考えられる。それにしたがって、全電極反応が拡散律速ならば電流値が増加する筈である。表3においてo-, p-ア

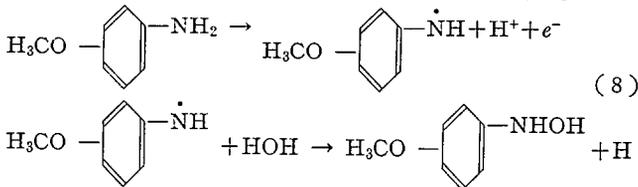


- I. 10^{-4} mole/l p- アニシジン 0.1 N H_2SO_4 溶液
- II. 10^{-4} mole/l o- アニシジン 0.1 N H_2SO_4 溶液
- III. 5×10^{-5} mole/l m- アニシジン 0.1 N H_2SO_4 溶液

ニシジンの傾斜値と i/i_s 値は明らかにそれを物語っている。

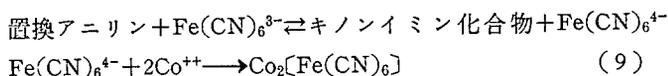
これに対し、m- アニシジンは $200 < N < 600$ の範囲で傾斜値、 i/i_s 値にほとんど回転数の影響を受けず、全電極反応が反応律速であることを示している。すなわち、 φ 遷移軌道形成に、o-, p- 型のものとは異った、別種の遅い化学反応が先行するだろうことを示している。

このような現象は、チオ尿素とジエチルチオ尿素の間にもみられ、一般に電極反応に置換基の影響の大きいことを示している。筆者は前述の発色現象やハメットの法則における $\rho > 0$ なる条件をも考慮して、o-, p- アニシジンの白金電極における反応を次のように仮定したい。



(3) 発色反応について

図4, 5, 6 の実験結果と考察(2)をもって, p-アニジジン-赤血塩混合試薬によるコバルトの発色反応の機構を次のようにあらわしてみる。



すなわち, 上式右辺に生成するフェロシアン化コバルトに酸化生成物が吸着して発色すると考えられる。この際吸着現象であるから, フェロシアン化コバルトの重合による粒子表面積の変化が着色に影響し, その吸光度がコバルト濃度に比例するか否かが問題となる。しかし, 図9の実験結果によれば, コバルト濃度 30 p. p. m. までベールの法則が成立する。したがって, 低濃度のコバルトの比色分析が可能である。実用的にはフェロシアンイオンと結合するすべての他の金属が妨害元素であるから, 用途はこのままの処方では限られたものである。

終りに種々の御懇切な御援助を載いた一橋大学教授石井頼三博士ならびに北原三郎博士, および東京教育大学教授浜口博博士に厚く謝意を表する。

文 献

- (1) ポーラログラフ討論会(於仙台・東北大学)において講演 昭和33年9月
- (2) W. Nernst, S. Merrian, Z. phys. Chem. **53**, 235 (1905)
- (3) 橋本, 日化, **78**, 1729 (1957)
- (4) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, "Polarography" p. 410 (1952) New York
- (5) L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **59**, 96 (1937)
- (6) 同原理の混合試薬による分析化学的研究は亜鉛・ニッケルなどについて試みられた。例えば, 飯島, 橋本, 日化, **74**, 256, 558 (1953) など。
- (7) H. H. Jaffe, Chem. Revs., **53**, 191 (1953)
- (8) 拡散層の厚さは, I. M. Kolthoff らによれば 2.5×10^{-2} cm が静止電極に対して与えられ, E. Brunner, Z. phys. Chem. **56**, 321 (1906)

によれば溶液回転法による電極の場合, 3.4×10^{-4} cm である。したがって電流値は i/i_0 が少くとも 50 倍になる。