

第三章

金属イオンのポーラログラフ的還元 に及ぼす有機カチオンの抑制効果

第三章

金属イオンのポーラログラフ的還元 に及ぼす有機カチオンの抑制効果

はじめに

本章では、第四章で、硫酸酸性水溶液中で有機カチオンとなるN,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミン(POOA)共存下でのカドミウムの結晶電析過程で観測される電流振動の発現機構を検討するのに先立って、カドミウムイオンの還元に対する有機カチオンの抑制効果および有機カチオンの抑制効果に及ぼすハロゲン化物イオンの影響について、滴下水銀電極を用いて基礎的に検討した。POOAが硫酸酸性水溶液中において水素イオンを付加して第四級アンモニウムイオンとなることは、すでに報告しており[52]、電流振動の発現機構の検討に先立って、カドミウムイオンの還元に及ぼす有機カチオンの抑制効果を吟味することは、極めて重要であると考えられる。また、有機カチオンは、ゼロ電荷電位よりも負側の滴下水銀電極表面が負に帯電する電位範囲においてより強く電極上に吸着することが知られている。有機カチオンが吸着する電位範囲は、カドミウムイオンが還元される電位範囲と重複しており、有機カチオンはカドミウムイオンの還元に対して抑制効果を示すことが期待される。

最初に、有機カチオンの電気毛管曲線と直流ポーラログラムを求め、有機カチオンの滴下水銀電極上への吸着と還元について検討した。滴下水銀電極は、水銀の高い水素過電圧のため、広い電位範囲で電気毛管曲線と直流ポーラログラムの測定を可能にし、また、水銀の滴下とともに表面が更新されるため、汚染が少なく、再現性の優れた電極である。

次に、カドミウムイオンを含む硫酸酸性水溶液に有機カチオンを加えて直流ポーラログラムを測定し、カドミウムイオンの還元に及ぼす有機カチオンの抑制効果について検討した。また、直流ポーラログラムにおいて有機カチオンの抑制効果が認められた電位で、瞬間電流-時間曲線を測定し、カドミウムイオンの還元に対する有機カチオンの抑制効果について詳細に検討した。瞬間電流-時間曲線は、水銀一滴についての還元電流の時間変化を記録したもので、その測定により有機カチオンの吸着平衡や飽和吸着に関する情報を得ることができる。

さらに、陰極上に特異吸着するハロゲン化物イオンと有機カチオンを共存させて電気毛管曲線と直流ポーラログラムを求め、カドミウムイオンの還元に対する有機カチオンの抑制効果に及ぼすハロゲン化物イオンの影響について検討した。ハロゲン化物イオンは、カドミウムイオンの特異吸着を誘発するとの報告があり、有機カチオンの抑制効果を弱めることが期待される。

1 金属イオンのポーラログラフ的還元に及ぼす 第四級アンモニウムイオンの抑制効果

1. 1 実験

1. 1. 1 装置と方法

電気毛管曲線と直流ポーラログラムは、柳本製作所製のP-1100型ポーラログラフ装置を使用して測定した。電気毛管曲線は、表面張力の代わりに表面張力に比例する水銀滴の滴下時間を電位に対してプロットすることにより求めた。瞬間電流-時間曲線は、直流ポーラログラフ装置にシンクロスコープ(岩崎通信機製SS-5157)を接続し、還元電流の変化を写真撮影することにより得た。滴下水銀電極の毛管特性は、水銀柱高が65cmのとき水銀滴の滴下時間が4.5秒、水銀の流出速度が1.40mg/s(1M塩化カリウム水溶液中で開回路のとき)であった。測定温度は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、被検液量は50mlとし、参照電極としては飽和カロメル電極(SCE)を用いた。基礎液としては0.5Mの硫酸水溶液を用い、測定にあたっては、試料溶液中の溶存酸素を除去するために、窒素ガスを10分間通気した。

1. 1. 2 試薬

硫酸、硫酸亜鉛、ハロゲン化カリウム(KCl, KBr, KI)、塩化第四級アンモニウム $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{NCl}, n=1\sim 4]$ および硫酸水素テトラブチルアンモニウム $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NHSO}_4]$ は和光純薬工業製の特級試薬を用いた。また、硫酸カドミウムはナカライテスク製の特級試薬を用いた。第四級アンモニウムイオンの電気化学的特性を相互に比較する際には塩化物塩を、第四級アンモニウムイオンの抑制効果に及ぼすハロゲン化物イオンの影響を検討する際には硫酸水素塩を使用した。

1. 2 実験結果

1. 2. 1 電気毛管曲線と直流ポーラログラム

第四級アンモニウムイオンの電気毛管曲線と直流ポーラログラムを図3-1に示す。基礎液(0.5M H_2SO_4)にテトラメチルアンモニウムイオン(TAAI-1)またはテトラエチルアンモニウムイオン(TAAI-2)を添加して測定した電気毛管曲線(図3-1, (2)(3))は、基礎液について測定した曲線(図3-1, (1))と重なった。一方、テトラプロピルアンモニウムイオン(TAAI-3)またはテトラブチルアンモニウムイオン(TAAI-4)を添加して測定した曲線(図3-1, (4)(5))では、基礎液の曲線に比べて0から-1.4V

の広い電位範囲において、滴下時間の減少が認められた。TAAIを添加した基礎液について測定した直流ポーラログラムでは、いずれも0から-1.4Vの電位範囲において、酸化波も還元波も認められず、水素イオンの還元による最終上昇のみが観測された。最終上昇が生じる電位は、TAAI-1, -2, -3, -4の順に負側へ移行した(図3-1,(1)~(5)).

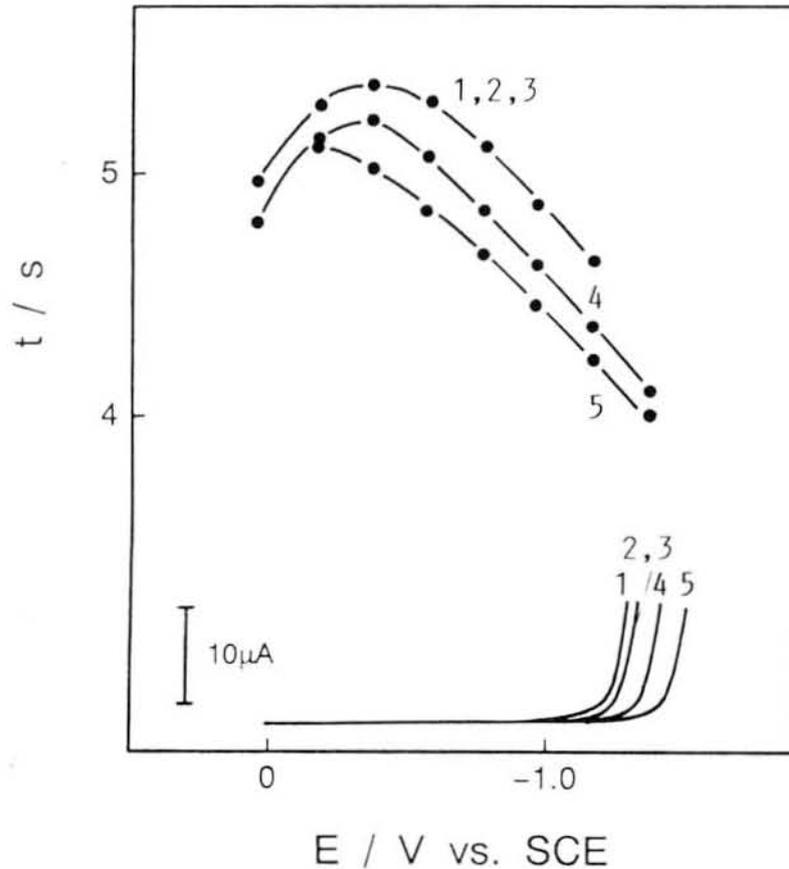


図3-1 TAAIの電気毛管曲線と直流ポーラログラム

溶液：1) 0.5M H_2SO_4 , 2) 1)+5mM TAAI-1, 3) 1)+5mM TAAI-2,
4) 1)+5mM TAAI-3, 5) 1)+5mM TAAI-4

TAAI-4の電気毛管曲線に及ぼすハロゲン化物イオンの影響を図3-2に示す。この場合、塩化物イオンの影響を除くために、テトラブチルアンモニウムイオンの硫酸水素塩を用いた。また、TAAI-4の濃度は、後述する金属イオンの直流ポーラログラムにおいて、金属イオンの還元をほぼ完全に抑制する濃度(0.5mM)にした。基礎液にTAAI-4を添加して測定した電気毛管曲線では、ゼロ電荷電位(pzc)より負側の電位において、基礎液の曲線(図3-2,(1))と交差することなく滴下時間

が減少しており、有機カチオンに特徴的な電気毛管曲線となった(図3-2,(2)). 基礎液にTAAI-4と塩化物イオンを共存させて測定した曲線は、TAAI-4を単独に添加して求めた曲線(図3-2,(2))と重なり、滴下時間の差は認められなかった(図3-2,(3)). ところが、TAAI-4と臭化物イオンまたはヨウ化物イオンを共存させた場合には、 $-0.2\text{V}(\text{Br}^-)$ と $-0.6\text{V}(\text{I}^-)$ より正側の電位において、TAAI-4を単独に添加して得た曲線に比べて滴下時間の減少が認められた(図3-2,(4)(5)). これらの電位より負側の電位においては、臭化物イオンまたはヨウ化物イオンを共存させて求めた曲線は、いずれもTAAI-4を単独に添加して求めた曲線と重なった.

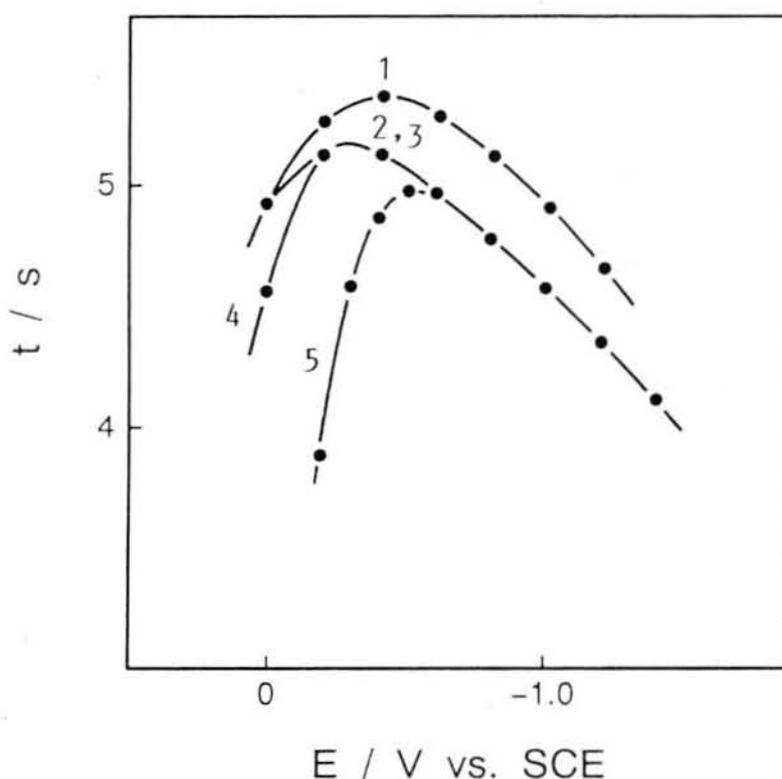


図3-2 TAAI-4の電気毛管曲線に及ぼすハロゲン化物イオンの影響

溶液：1) $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$, 2) 1)+ 0.5mM TAAI-4 , 3) 2)+ 5mM KCl , 4) 2)+ 5mM KBr ,
5) 2)+ 5mM KI

1. 2. 2 TAAI共存下での金属イオンの直流ポーラログラム

カドミウムイオンを含む基礎液にTAAIを共存させて測定した直流ポーラログラムを図3-3に示す。カドミウムイオンは、 -0.6V に半波電位を持つ一段の還元波を与えた(図3-3,(1)). TAAI-1または-2を添加したところ、カドミウムイオン単独で測定した直流ポーラログラム(図3-3,(1))と差異は認められなかった(図3-3,(2))

(3). 一方, TAAI-3または-4を添加すると, -0.5 から -1.3 Vの電位範囲において, カドミウムイオンの還元電流が抑制された(図3-3,(4)(5)). 特に, TAAI-4を添加した場合, 還元電流は, -0.5 から -1.3 Vの電位範囲で, ほぼゼロまで減少した. また, 水素イオンの還元による最終上昇は, TAAI-1, -2, -3, -4の順に負側へ移行した.

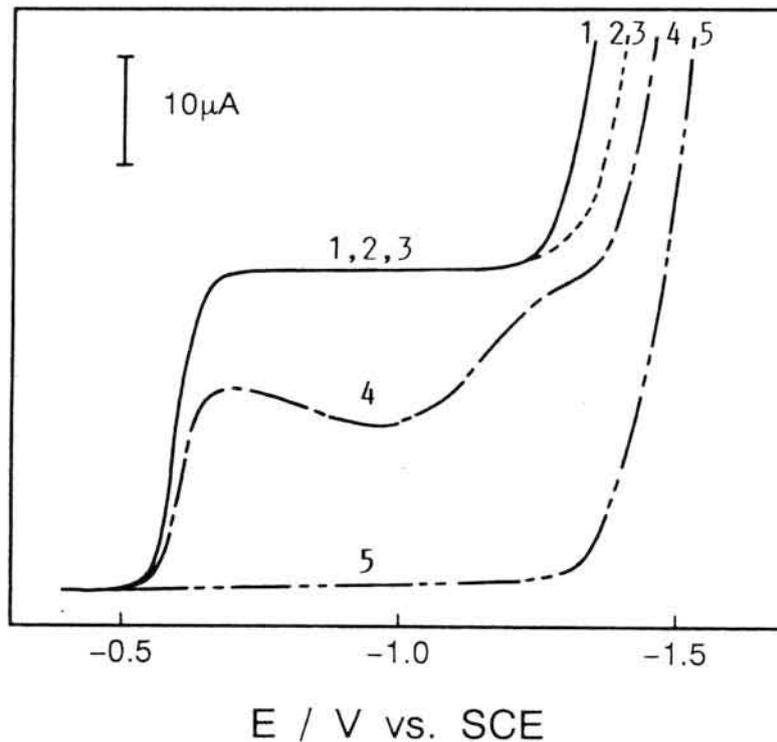


図3-3 TAAI共存下でのカドミウムイオンの直流ポーラログラム

溶液 : 1) $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mM CdSO}_4$, 2) 1)+ 5mM TAAI-1 , 3) 1)+ 5mM TAAI-2 ,
4) 1)+ 5mM TAAI-3 , 5) 1)+ 5mM TAAI-4

亜鉛イオンを含む基礎液にTAAIを共存させて測定した直流ポーラログラムを図3-4に示す. 亜鉛イオンは, -1.03 Vに半波電位を持つ一段の還元波を与えた(図3-4,(1)). TAAIを添加すると, アルキル基の炭素鎖が長くなるTAAI-1, -2, -3, -4の順に, 亜鉛イオンの還元電流は次第に強く抑制された(図3-4,(2)~(5)). 特に, TAAI-3または-4を添加すると, -0.95 から -1.2 V(TAAI-3)と -0.95 から -1.4 V(TAAI-4)の電位範囲において, 亜鉛イオンの還元電流は完全に抑制された.

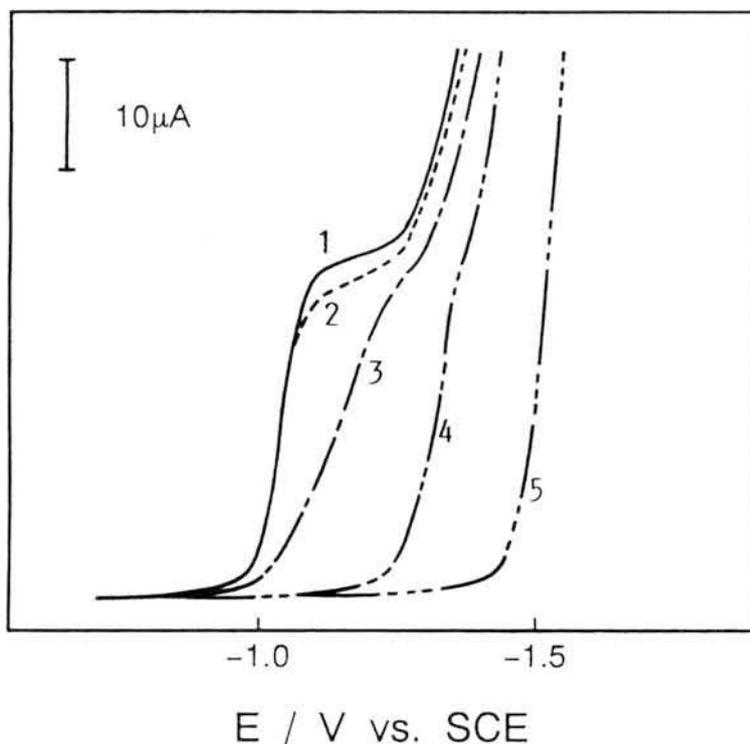


図3-4 TAAI共存下での亜鉛イオンの直流ポーラログラム
 溶液：1) 0.5M H_2SO_4 + 5mM ZnSO_4 , 2) 1) + 5mM TAAI-1,
 3) 1) + 5mM TAAI-2, 4) 1) + 5mM TAAI-3, 5) 1) + 5mM TAAI-4

カドミウムイオンまたは亜鉛イオンを含む基礎液にTAAI-4を添加して測定した直流ポーラログラムを図3-5と図3-6に示す。TAAI-4の濃度を0.05から0.5mMまで変化させたところ、TAAI-4の濃度を高くするにしたがって、半波電位は次第に負側へ移行し、カドミウムイオンと亜鉛イオンの還元電流は徐々に減少した(図3-5,(2)~(3), 図3-6,(2)~(3)). 0.5mMのTAAI-4を添加すると、いずれの場合も、還元電流はほぼ完全に抑制された(図3-5,(4), 図3-6,(4)).

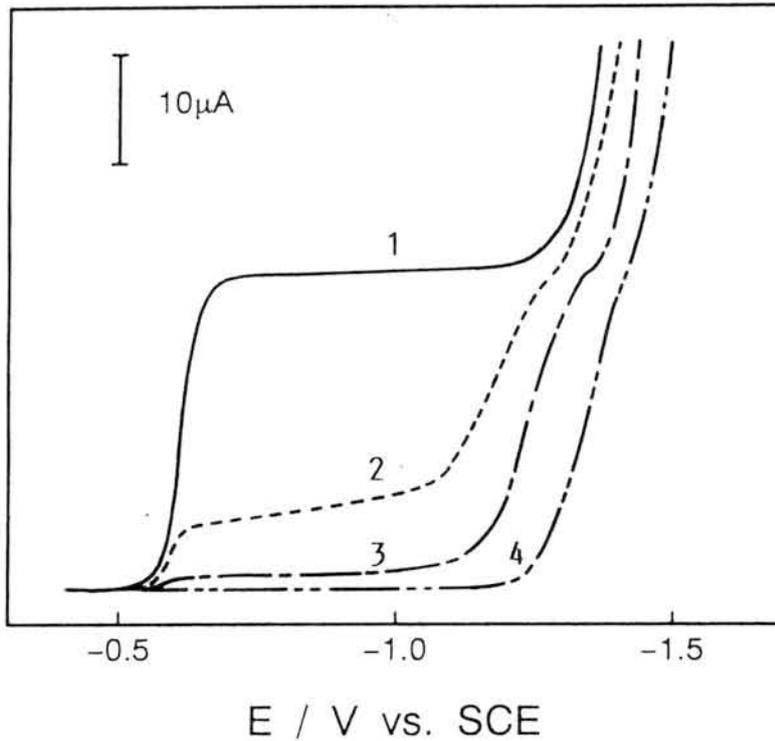


図3-5 TAAI-4共存下でのカドミウムイオンの直流ポーラログラム
 溶液：1) 0.5M H_2SO_4 +5mM CdSO_4 , 2) 1)+0.05mM TAAI-4,
 3) 1)+0.1mM TAAI-4, 4) 1)+0.5mM TAAI-4

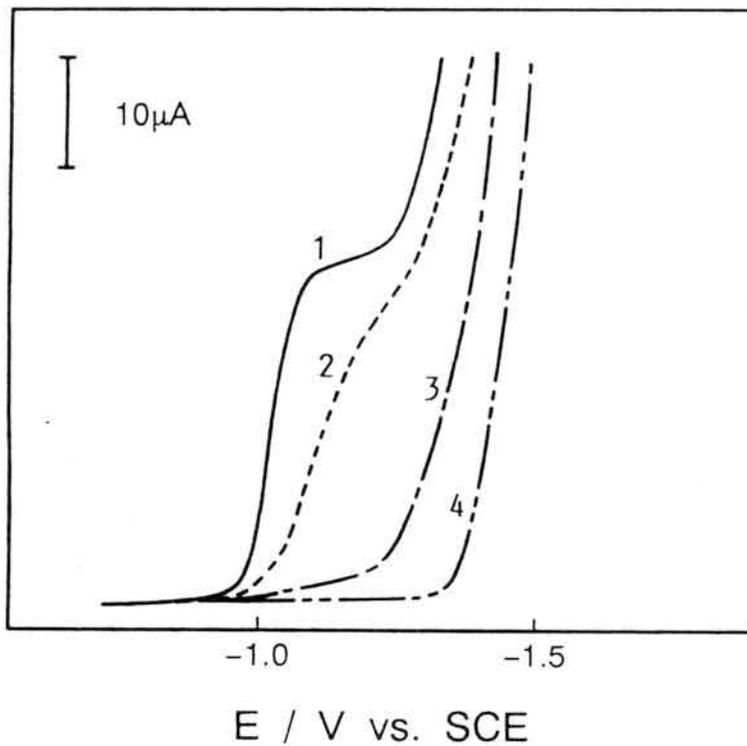


図3-6 TAAI-4共存下での亜鉛イオンの直流ポーラログラム
 溶液：1) 0.5M H_2SO_4 +5mM ZnSO_4 , 2) 1)+0.05mM TAAI-4,
 3) 1)+0.1mM TAAI-4, 4) 1)+0.5mM TAAI-4

1. 2. 3 TAAI-4の抑制効果に及ぼすハロゲン化物イオンの影響

TAAI-4とハロゲン化物イオンを共存させて測定したカドミウムイオンの直流ポーラログラムを図3-7に示す。0.5mMのTAAI-4を単独に添加すると、カドミウムイオンの還元電流は完全に抑制され、水素イオンの還元による最終上昇は負側へ移行した(図3-7,(2))。5mMの塩化物イオンを共存させても、TAAI-4を単独に添加して得た直流ポーラログラムと重なり、変化は認められなかった(図3-7,(3))。しかし、5mMの臭化物イオンまたはヨウ化物イオンを共存させると、-0.5から-1.4Vの電位範囲において、カドミウムイオンの還元電流の増加が認められた(図3-7,(4)(5))。特に、ヨウ化物イオンを添加すると、TAAI-4によって抑制されたカドミウムイオンの還元電流は、TAAI-4を添加せずに測定した直流ポーラログラム(図3-7,(1))の拡散電流値まで復元した。一方、水素イオンの還元によるポーラログラムの最終上昇には変化が認められなかった。なお、カドミウムイオンを含む基礎液に、ハロゲン化物イオンを単独に添加して得た直流ポーラログラムとハロゲン化物イオンを添加しないで得たポーラログラムとで、差異は認められなかった。

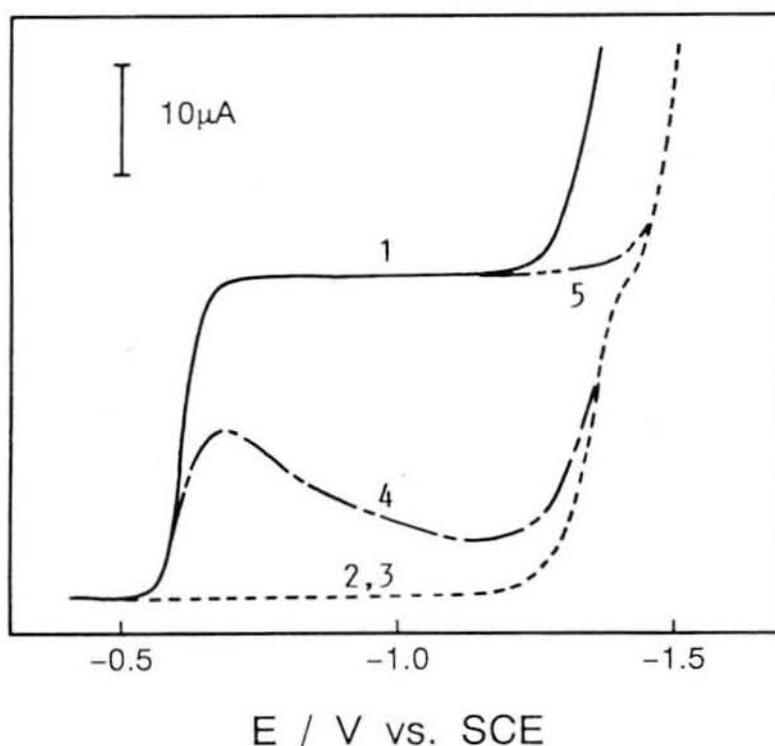


図3-7 TAAI-4とハロゲン化物イオン共存下でのカドミウムイオンの直流ポーラログラム

溶液：1) 0.5M H_2SO_4 + 5mM $CdSO_4$, 2) 1) + 0.5mM TAAI-4, 3) 2) + 5mM KCl, 4) 2) + 5mM KBr, 5) 2) + 5mM KI

TAAI-4とハロゲン化物を共存させて測定した亜鉛イオンの直流ポーラログラムを図3-8に示す。0.5mMのTAAI-4を単独で添加すると、亜鉛イオンの還元電流は、-0.95から-1.3Vの電位範囲において、完全に抑制された(図3-8,(2))。TAAI-4と三種類のハロゲン化物イオンを共存させて測定した直流ポーラログラムは、TAAI-4を単独に加えて測定した直流ポーラログラムと重なり、ポーラログラムに変化は認められなかった(図3-8,(3)~(5))。

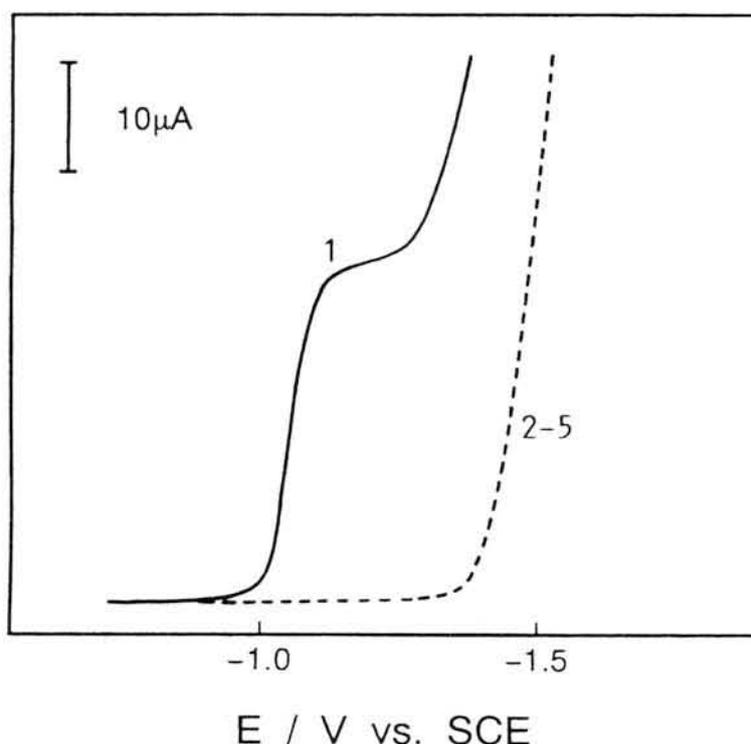


図3-8 TAAI-4とハロゲン化物イオン共存下での亜鉛イオンの
直流ポーラログラム

溶液：1) 0.5M H_2SO_4 + 5mM ZnSO_4 ， 2) 1) + 0.5mM TAAI-4， 3) 2) + 5mM KCl，
4) 2) + 5mM KBr， 5) 2) + 5mM KI

カドミウムイオンの還元に対するTAAI-4の抑制効果を弱める作用が最も強く現れたヨウ化物イオンについて、その濃度を変化させて直流ポーラログラムを測定した。結果を図3-9に示す。ヨウ化物イオンの濃度を0.1から5mMまで変化させたところ、-0.5から-1.4Vの電位範囲において、カドミウムイオンの還元電流は徐々に増加し(図3-9,(3)~(5))、5mMのヨウ化物イオンを添加すると、カドミウムイオンの還元に対するTAAI-4の抑制効果は消失した(図3-9,(6))。

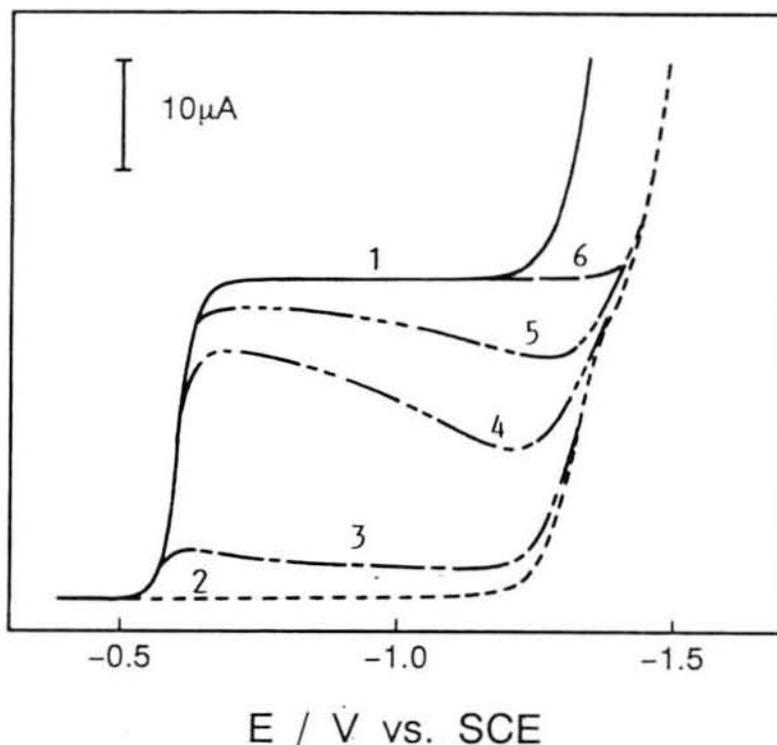


図3-9 TAAI-4の抑制効果に及ぼすヨウ化物イオンの影響

溶液：1) 0.5M H_2SO_4 +5mM $CdSO_4$, 2) 1)+0.5mM TAAI-4,
3) 2)+0.1mM KI, 4) 2)+0.5mM KI, 5) 2)+1mM KI, 6) 2)+5mM KI

TAAI-4とヨウ化物イオンを含む溶液について-0.9Vで測定したカドミウムイオンの瞬間電流-時間曲線を図3-10に示す。カドミウムイオンのみを含む基礎液について測定した瞬間電流-時間曲線の指数は、0.203となった(図3-10,(1))。一方、TAAI-4を添加して測定した曲線は、水銀滴成長の初期段階では、TAAI-4を含まない溶液の曲線と一致し、その後、TAAI-4を含まない溶液の曲線からずれて電流が減少し、ついにはゼロになった(図3-10,(2)(3))。水銀滴の成長開始から電流がゼロまで減少するのに要する時間は、TAAI-4の濃度を高くするにしたがって、次第に短くなり、0.5mMのTAAI-4を添加すると、最初から電流はゼロを示した(図3-10,(4))。0.5mMのTAAI-4とヨウ化物イオン(0.1~5mM)を共存させて測定した瞬間電流-時間曲線においては、ヨウ化物イオンの濃度を高くするにしたがって、電流値は次第に増加した(図3-10,(5)~(7))。この場合、TAAI-4とヨウ化物イオンを添加して測定した曲線は、水銀滴成長の初期段階でカドミウムイオンのみを含む基礎液の曲線(図3-10,(1))からずれて、低い電流値を示した。5mMのヨウ化物イオンを添加して測定した曲線は、TAAI-4とヨウ化物イオンを含まない溶液の曲線とほぼ重なった(図3-10,(8))。

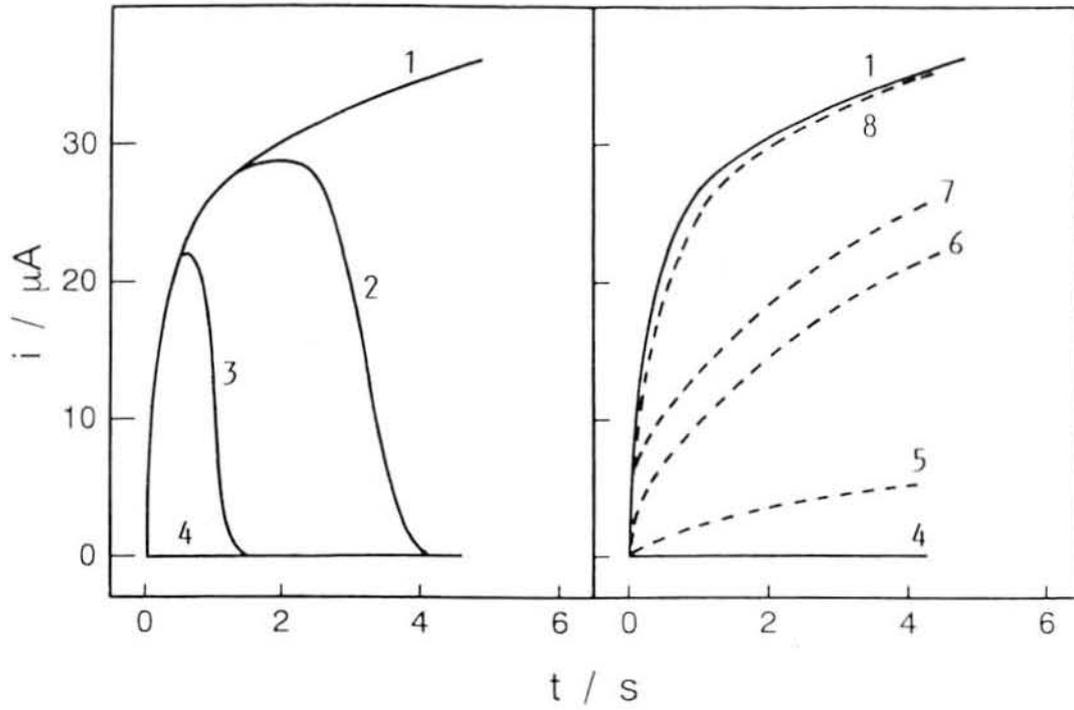


図3-10 カドミウムイオンの瞬間電流-時間曲線に及ぼす
TAAI-4とヨウ化物イオンの影響

溶液：1) 0.5M H_2SO_4 +5mM $CdSO_4$, 2) 1)+0.05mM TAAI-4,
3) 1)+0.1mM TAAI-4, 4) 1)+0.5mM TAAI-4, 5) 4)+0.1mM KI,
6) 4)+0.5mM KI, 7) 4)+1mM KI, 8) 4)+5mM KI, 電位：-0.9V

1. 3 考 察

1. 3. 1 TAAIの吸着と還元

TAAIを含む基礎液について測定した電気毛管曲線(図3-1)において、TAAI-1またはTAAI-2を添加して求めた曲線は基礎液の曲線と重なり(図3-1,(1)~(3))、滴下時間の減少は認められない。したがって、これら二種類のTAAIは、滴下水銀電極上にほとんど吸着しないものと考えられる。一方、TAAI-3またはTAAI-4を添加して求めた曲線は、0から-1.4Vの電位範囲で基礎液の曲線に比べて滴下時間が減少しており(図3-1,(4)(5))、これらのTAAIは、広い電位範囲において滴下水銀電極上に吸着していることがわかる。一方、直流ポーラログラムでは、いずれも水素イオンの還元による最終上昇のみが認められ、0から-1.4Vの電位範囲において酸化波も還元波も認められない(図3-1,(2)~(5))。この事より、TAAIはこの電位範囲において電気化学的に安定であることがわかる。また、最終上昇の電位は、TAAI-1、-2、-3、-4の順に負側へ移行しており、この順は、上述の電気毛管曲線において滴下時間の減少が大きくなる順と一致している。したがって、TAAIは、アルキル基の炭素鎖が長くなるにしたがって、それらの吸着効果により、水素イオンの還元を強く抑制することが明らかになった。

TAAI-4とハロゲン化物イオンを共存させて測定した電気毛管曲線において、塩化物イオンを添加した場合には、TAAI-4のみを含む基礎液について測定した曲線と重なり、滴下時間の差は認められなかった(図3-2,(2)(3))。一方、臭化物イオンまたはヨウ化物イオンをTAAI-4と共存させた場合には、 $-0.2\text{V}(\text{Br}^-)$ と $-0.6\text{V}(\text{I}^-)$ より正側の電位において、TAAI-4を単独に加えて得た曲線に比べて滴下時間の減少が認められた(図3-2,(2)(4)(5))。滴下時間の減少が認められる電位範囲は、それぞれのハロゲン化物イオンが滴下水銀電極上に特異吸着する電位範囲と一致し、滴下時間の減少は、ハロゲン化物イオンの特異吸着力が強くなるにしたがって大きくなった。この事より、上記の電位における滴下時間の減少はTAAI-4とともに臭化物イオンまたはヨウ化物イオンが陰極上に特異吸着するために生じると考えられる。また、 $-0.2\text{V}(\text{Br}^-)$ と $-0.6\text{V}(\text{I}^-)$ より負側の電位においては、いずれの曲線もTAAI-4を単独に加えた曲線と重なった。したがって、これらの電位より負側の電位において、ハロゲン化物イオンがTAAI-4の吸着に影響を及ぼすことはないと考えられる。

1. 3. 2 金属イオンの還元に対するTAAIの抑制効果

カドミウムイオンを含む基礎液にTAAIを添加して直流ポーラログラムを測定

したところ(図3-3), TAAI-1または-2を含む溶液について求めたポーラログラムの波高は, TAAIを含まない溶液についてのポーラログラムの波高と一致した(図3-3,(1)~(3)). したがって, これら二種類のTAAIは, カドミウムイオンの還元に影響を及ぼさないことがわかる. 一方, TAAI-3または-4を添加した場合には-0.5から-1.3Vの電位範囲において, カドミウムイオンの還元電流の減少が認められ(図3-3,(4)(5)), 特に, TAAI-4を添加すると, 還元電流はほぼ完全に抑制された. カドミウムイオンの還元を抑制するTAAIと電気毛管曲線(図3-1)において滴下時間を減少させたTAAIとが一致することより, アルキル基の炭素鎖の長さが3以上のTAAIは, それらの吸着効果によってカドミウムイオンの還元を抑制することが判明した.

亜鉛イオンを含む基礎液にTAAIを添加して直流ポーラログラムを測定したところ, アルキル基の炭素鎖が長くなるTAAI-1, -2, -3, -4の順に, 亜鉛イオンの還元電流を抑制した(図3-4). カドミウムイオンの還元($E_{1/2}=-0.6V$)に対して抑制効果を示さないTAAI-1と-2が亜鉛イオンの還元($E_{1/2}=-1.03V$)に対して抑制効果を示すのは, 正電荷を持つTAAI-1と-2が, 負側の電位において静電気力により強く滴下水銀電極上に引きつけられて, 密な吸着層を形成するためと考えられる.

カドミウムイオンと亜鉛イオンの還元に対して強い抑制効果を示したTAAI-4の濃度を変化させて, 直流ポーラログラム(図3-5, 図3-6)を測定したところ, いずれの場合にも, 0.5mMのTAAI-4を添加すると還元電流が完全に抑制されることが明らかになった.

1. 3. 3 TAAI-4の抑制効果に及ぼすハロゲン化物イオンの影響

カドミウムイオンを含む基礎液に0.5mMのTAAI-4を添加して測定した直流ポーラログラムにおいて, カドミウムイオンの還元電流は, -0.5から-1.3Vの電位範囲において完全に抑制される(図3-7,(2)). この溶液に5mMの塩化物イオンを添加しても, ポーラログラムに変化は認められないが(図3-7,(3)), 臭化物イオンまたはヨウ化物イオンを添加すると, -0.5から-1.4Vの電位範囲において還元電流の増加が認められる(図3-7,(4)(5)). 還元電流は, 滴下水銀電極上におけるハロゲン化物イオンの特異吸着力が強くなる順に増加しており, この順で, ハロゲン化物イオンがカドミウムイオンの還元に対する抑制効果を弱めることがわかる. ヨウ化物イオンの濃度を変化させて直流ポーラログラムを測定したところ, 5mMのヨウ化物イオンを添加すると, カドミウムイオンの還元電流は, TAAI-4とヨウ化

物イオンを含まない場合の拡散電流値まで増加することが明らかになった(図3-7,(5)). また, 直流ポーラログラムの最終上昇の電位は, ヨウ化物イオンの濃度を高くしても変化せず, -1.4V 付近で一定であった. この事は, 水素イオンの還元に対するTAAI-4の抑制効果は, ヨウ化物イオンによって影響を受けないことを示す.

亜鉛イオンを含む基礎液に 0.5mM のTAAI-4を添加すると, カドミウムイオンの場合と同様に, 還元電流はほぼ完全に抑制される(図3-8,(2)). この溶液にハロゲン化物イオンを添加しても, カドミウムイオンの場合に認められた還元電流の増加(図3-7)は認められない(図3-8,(3)~(5)). この事より, ハロゲン化物イオンは亜鉛イオンの還元に対するTAAI-4の抑制効果に対しては影響を与えないことが明らかになった.

カドミウムイオンを含む基礎液について -0.9V で測定した瞬間電流-時間曲線(図3-10,(1))の指数が 0.203 となることより, カドミウムイオンの還元は, カドミウムイオンの拡散過程によって律速されていることがわかる[76]. TAAI-4を添加して求めた曲線(図3-10,(2)(3))では, 水銀滴の成長開始から時間が経過すると, TAAI-4を含まない溶液の曲線からずれて, 電流はゼロまで減少する. この事は, TAAI-4の濃度が低い場合には, 吸着過程が拡散律速であり, 水銀滴の成長開始から遅れて飽和吸着に達することを示す[76]. すなわち, TAAI-4の拡散速度はカドミウムイオンの拡散速度に比べて遅く, 水銀滴成長の初期段階では, 拡散速度の速いカドミウムイオンはTAAI-4の影響を受けることなく還元される. しかし, TAAI-4が時間的に遅れて陰極上に補給され, 吸着層を形成するにしたがって還元電流は減少する. そして, 一定時間後にTAAI-4の吸着が飽和に達すると, 還元電流は完全に抑制されると考えられる. TAAI-4の濃度を 0.5mM にすると, 電流は最初からゼロを示す(図3-10,(4)). この場合, 水銀滴の成長開始とともに, TAAI-4は飽和吸着に達するものと考えられる.

0.5mM のTAAI-4を含む溶液にヨウ化物イオンを添加して瞬間電流-時間曲線を測定すると, 電流は次第に増加し, 曲線の傾きは次第に急になる(図3-10,(5)~(8)). 0.1mM のヨウ化物イオンを含む溶液について測定した曲線(図3-10,(5))の指数は, 0.67 であった. また, この溶液について水銀柱の高さを変えて直流ポーラログラムを測定したところ, カドミウムイオンの還元波の波高は水銀柱の高さの平方根とは無関係に, 一定となった. したがって, 低濃度(0.1mM)のヨウ化物イオンを共存させた場合, カドミウムイオンの還元過程は, 反応律速[76]であると考えられる. ヨウ化物イオンの濃度を高くするにしたがい, 曲線の指数は次第に小さく

なり、5mMのヨウ化物イオンを添加した場合には、0.201となった。この溶液について水銀柱の高さを変えて直流ポーラログラムを測定したところ、還元電流と水銀柱高の平方根の間には、原点を通る直線関係が認められた。これらの結果より、ヨウ化物イオンの濃度を高くすると、カドミウムイオンの還元過程は、反応律速から再び拡散律速となることが判明した。

電気毛管曲線(図3-2)において、TAAI-4を単独に添加した曲線とTAAI-4とヨウ化物イオンを共存させて測定した曲線とは、-0.6Vより負側の電位において、ほぼ一致し、TAAI-4の滴下水銀電極上への吸着はカドミウムイオンまたは亜鉛イオンが還元する電位範囲(-0.5~-1.49V)においてヨウ化物イオンの影響を受けないことを示している。しかし、カドミウムイオンの還元に対するTAAI-4の抑制効果は、ヨウ化物イオンの添加によって弱められる(図3-7)。また、カドミウムイオンの還元過程において、TAAI-4(0.5mM)と低濃度のヨウ化物イオン(0.1mM)を共存させた場合(図3-10,(5))、前述のように、カドミウムイオンの還元過程は反応律速であった。これらの事は、TAAI-4の抑制効果を弱めるヨウ化物イオンの作用が、ヨウ化物イオンがTAAI-4の吸着層を変化させることに起因して現れるものではないこと、および金属イオンとヨウ化物イオンとの反応が抑制効果を弱める作用に関与していることを示唆する。

カドミウム、鉛、スズ、ビスマスなどの金属イオンは、単独で水銀電極上に特異吸着することはないが、陰イオンが共存すると、これらの金属イオンの特異吸着が誘発されることが報告されている[77]。また、カドミウムイオンは、臭化物イオンやヨウ化物イオンのような陰イオンが共存すると、 $[CdX_2]$ として水銀陰極上に吸着し、その吸着量はハロゲン化物イオンの特異吸着力が強いほど増加することが、AnsonとBarclay[78,79]によって報告されている。本研究においてもカドミウムイオンの還元に対するTAAI-4の抑制効果を弱めるハロゲン化物イオンの作用は、特異吸着力が強くなる塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンの順に顕著になった(図3-7)。この事より、カドミウムイオンの還元に対するTAAI-4の抑制効果を弱めるハロゲン化物イオンの作用は、ハロゲン化物イオンがカドミウムイオンの特異吸着を誘発することに起因して発現すると考えられる。

カドミウムイオンと亜鉛イオンはヨウ化物イオンが共存しない場合には、水溶液中でアコ錯イオン $([M(H_2O)_4]^{2+})$ として存在する。正電荷を持つTAAI-4が吸着層を形成すると、滴下水銀電極/溶液界面の溶液側は正電荷を持つので、正電荷を持つ金属のアコ錯イオンは、静電気力による反発のために、陰極界面に近づきにくい。このためカドミウムイオンと亜鉛イオンの還元は、TAAI-4の吸着効果

によって強く抑制される(図3-5, 図3-6). カドミウムイオンは, ヨウ化物イオンと配位数が1から4の錯イオン($[\text{CdI}]^+$, $[\text{CdI}_2]$, $[\text{CdI}_3]^-$, $[\text{CdI}_4]^{2-}$)を形成する. これらの錯イオンの全安定度定数は, イオン強度が1の溶液中において, $\beta_1=1.91$, $\beta_2=3.34$, $\beta_3=4.65$, $\beta_4=5.86$ であり, イオン強度が2の溶液中においては, $\beta_1=2.00$, $\beta_2=3.76$, $\beta_3=5.00$, $\beta_4=5.81$ である[59]. これらの安定度定数に基づいて計算した結果, 5mMのカドミウムイオンを含む溶液に0.05mMのヨウ化物イオンを添加すると, 母液中で $[\text{CdI}]^+$ が形成され始めることがわかった. このヨウ化物イオン濃度は, カドミウムイオンの還元に対するTAAI-4の抑制効果がヨウ化物イオンによって弱められ始める濃度(0.05mM)と一致する. $[\text{CdI}]^+$ が形成されて錯イオンの電荷が $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ の2から1に減少すると, 錯イオンとTAAI-4の吸着層の間の静電的な反発力は弱くなる. また, 拡散二重層中には, TAAI-4の吸着層が持つ正電荷を中和するために, 母液中に比べて高濃度のヨウ化物イオンが存在すると考えられる. この事は, 高濃度のヨウ化物イオンが存在する拡散二重層内で無電荷の $[\text{CdI}_2]$ や負電荷を持つ $[\text{CdI}_3]^-$ と $[\text{CdI}_4]^{2-}$ が形成される可能性を示唆する. カドミウムイオンとヨウ化物イオンとが錯イオンを形成し, 錯イオンの持つ電荷が減少または逆転すると, TAAI-4の吸着層とカドミウム錯イオンの間の静電的な反発力が減少または引力に変わる. この結果, TAAI-4の抑制効果はヨウ化物イオンによって弱められるものと推定される.

なお, 上述の安定度定数を用いて, カドミウムのヨウ化物錯イオン($[\text{CdI}_n]^{2-n}$)のモル分率を求めると, 遊離したヨウ化物イオン濃度が100mM以下の場合には, ほとんど差は認められなかった. したがって, 上述の安定度定数から計算した錯イオンのモル分率を, イオン強度約1.6の本研究に用いた溶液に適用することは妥当であると考えられる.

一方, 亜鉛のヨウ化物錯イオン($[\text{ZnI}_n]^{2-n}$)の全安定度定数(β_1 , β_2 , β_3)は, いずれも-1.3より小さく, これらの値に基づいて $[\text{ZnI}_n]^{2-n}$ のモル分率を計算したところ, 5mMのヨウ化物イオンが存在する溶液中においても, 亜鉛イオンは全てアコ錯イオン($[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$)として溶液中に存在することが判明した. したがって, ヨウ化物イオンを添加しても, カドミウムイオンの場合のような, 電荷の減少または逆転が起きないので, 亜鉛イオンの還元に対するTAAI-4の抑制効果がヨウ化物イオンの添加によって弱められることはないと考えられる. また, 水素イオンもヨウ化物イオンの添加により電荷が変化することはないので, 亜鉛イオンと同様に, 水素イオンの還元に対するTAAI-4の抑制効果もヨウ化物イオンによって弱められることはないと考えられる.

これまで述べてきた事より、アルキル基の炭素鎖の長さが3以上のTAAIは、滴水銀電極上に吸着してカドミウムイオンと亜鉛イオンの還元を強く抑制すること、ヨウ化物イオンと錯イオンを形成するカドミウムイオンの還元に対するTAAIの抑制効果は、ヨウ化物イオンの添加によって弱められること、および錯イオンを形成しない亜鉛イオンと水素イオンの還元は、ヨウ化物イオンを添加しても弱められないことが明らかになった。

2 カドミウムイオンのポーラログラフ的還元に及ぼす エチルトリフェニルホスホニウムイオンの影響

2. 1 実験

2. 1. 1 装置と方法

電気毛管曲線と直流ポーラログラムは，“第三章 1 金属イオンのポーラログラフ的還元に及ぼす第四級アンモニウムイオンの抑制効果”と同じ装置と方法を用いて測定した。テンサメトリー波の測定には，柳本製作所製のP8-AC型交流ポーラログラフ装置を用いた。重畳した交流電圧は，30mV，60Hzである。

2. 1. 2 試薬

硫酸カドミウムはナカライテスク製の特級試薬を，硫酸，硫酸銀，臭化カリウムおよび臭化エチルトリフェニルホスホニウム($[\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]\text{Br}$ ：ETPPB)は和光純薬工業製の特級試薬を使用した。また，40mMのETPPB溶液100mlに20mMの硫酸銀溶液100mlを添加して臭化物イオンを臭化銀として沈殿させたのち，ろ過して取り除き，得られた20mMのエチルトリフェニルホスホニウムカチオン($\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+$ ：ETPP⁺)を含む溶液を希釈して，ETPP⁺の電気化学的特性を検討した。

2. 2 実験結果

2. 2. 1 ETPPBの電気化学的特性

基礎液(0.5M H_2SO_4)にETPPBを添加して測定した電気毛管曲線と直流ポーラログラムを図3-11に示す。ETPPBを添加して測定した直流ポーラログラムでは，いずれも水素イオンの還元による最終上昇のみが認められ，0から-1.8Vの電位範囲において酸化波も還元波も認められなかった。最終上昇が生じる電位は，添加するETPPBの濃度を高くするにしたがって，-1.2から-1.8Vまで徐々に負側へ移行した。一方，電気毛管曲線では，ETPPBを添加すると，0から-1.8Vの電位範囲で，基礎液の曲線に比べて滴下時間の減少が認められた。添加するETPPBの濃度が1mM以下の場合，ゼロ電荷電位(pzc)はETPPBの濃度を高くするにしたがって，-0.4から-0.2Vまで正側に移行し(図3-11,(1)~(3))，ETPPBの濃度を1mM以上になると，-0.2から-0.3Vまで負側に移行した(図3-11,(4))。

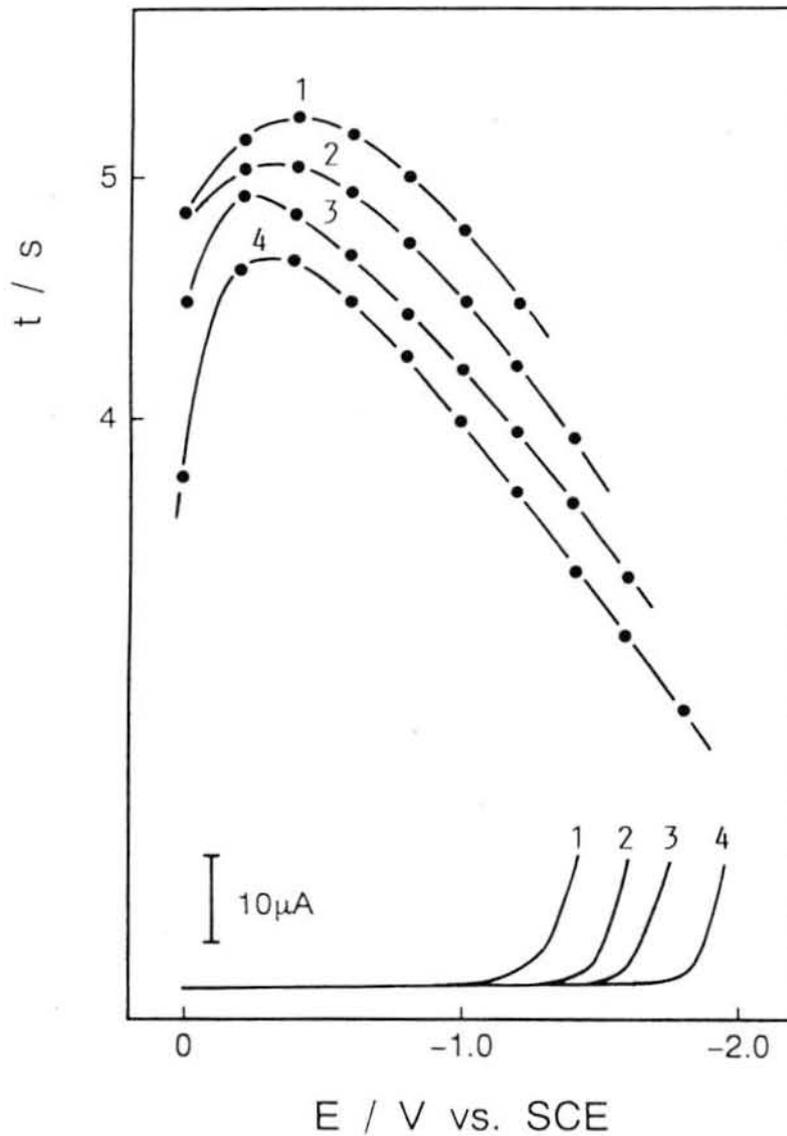


図3-11 ETPPBの電気毛管曲線と直流ポーラログラム

溶液：0.5M H_2SO_4 +[ETPPB], 1) 0mM, 2) 0.1mM, 3) 1mM, 4) 10mM

基礎液に臭化物イオンとETPP⁺を共存させた場合の吸着について検討するために電気毛管曲線とテンサメトリー波を測定した。結果を図3-12と図3-13に示す。10mMの臭化物イオンを含む基礎液について測定した電気毛管曲線では、0から-0.6Vの電位範囲で、基礎液の曲線(図3-12,(1))に比べて滴下時間の減少が認められた(図3-12,(2))。10mMのETPP⁺を添加した基礎液について測定した曲線では、0から-1.8Vの電位範囲において、基礎液の曲線と交差することなく滴下時間が減少しており、有機カチオンに特徴的な電気毛管曲線となった(図3-12,(3))。

ETPP⁺と臭化物イオンを共存させて測定した電気毛管曲線では、-0.6Vより正側の電位で滴下時間が大きく減少したが、-0.6Vより負側の電位ではETPP⁺のみを添加した曲線と重なった(図3-12,(4)). 一方、基礎液にETPP⁺を添加して得たテンサメトリー波の基底電流値は、-0.4から-1.8Vの電位範囲において、基礎液について測定したテンサメトリー波(図3-13,(1))の基底電流値に比べて低下した(図3-13,(2)). また、ETPP⁺と臭化物イオンを共存させて測定したテンサメトリー波は、-0.6から-1.8Vの電位範囲において、ETPP⁺を添加して測定したテンサメトリー波とほぼ重なった(図3-13,(3)).

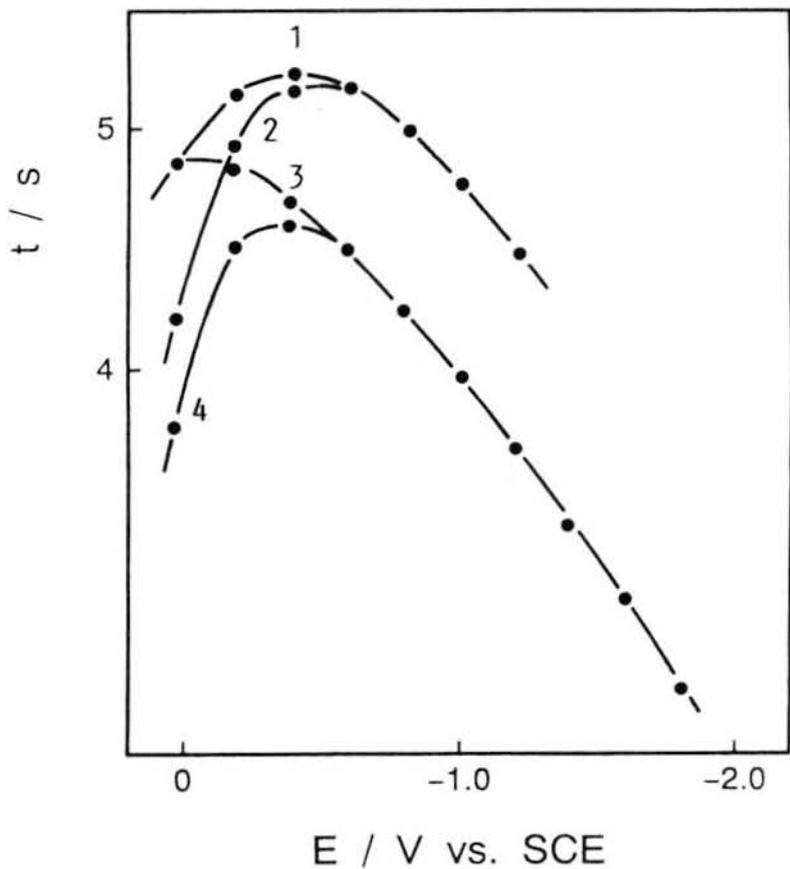


図3-12 ETPP⁺の電気毛管曲線に及ぼす臭化物イオンの影響
 溶液：1) 0.5M H₂SO₄, 2) 1)+10mM KBr, 3) 1)+10mM ETPP⁺,
 4) 3)+10mM KBr

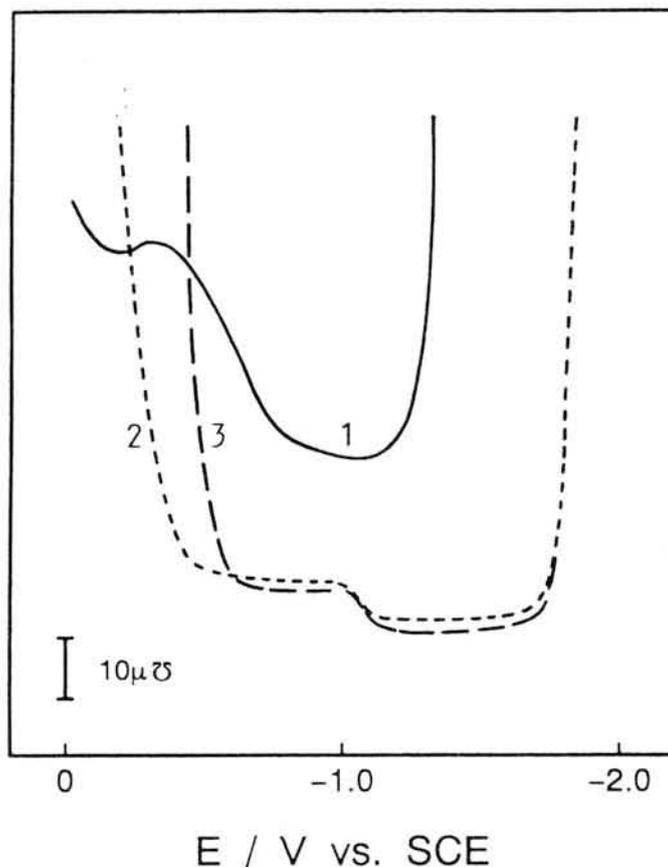


図3-13 ETPP⁺のテンサメトリー波

溶液：1) 0.5M H₂SO₄, 2) 1)+10mM ETPP⁺,
3) 2)+10mM KBr

2. 2. 2 カドミウムイオンの直流ポーラログラムに及ぼすETPPBの影響

5mMのカドミウムイオンを含む基礎液にETPPB(0.05~10mM)を添加して測定した直流ポーラログラムを図3-14に示す。添加するETPPBの濃度を0.1mMまで徐々に高くすると、ポーラログラムの立ち上がり部分の勾配は、次第にゆるやかになり(図3-14,(1)~(3)), 0.5mMのETPPBを添加すると、カドミウムイオンの還元電流は、ほぼ完全に抑制された(図3-14,(4)). しかし、添加するETPPBの濃度を0.5mMより高くすると、-0.65V付近に電流ピークが出現し始めた(図3-14,(5)(6)). 10mMのETPPBを添加した場合、-0.6から-1.1Vの電位範囲において、電流はカドミウムイオンのみを含む基礎液のポーラログラム(図3-14,(1))に認められる拡散電流値の約95%まで増加した(図3-14,(7)).

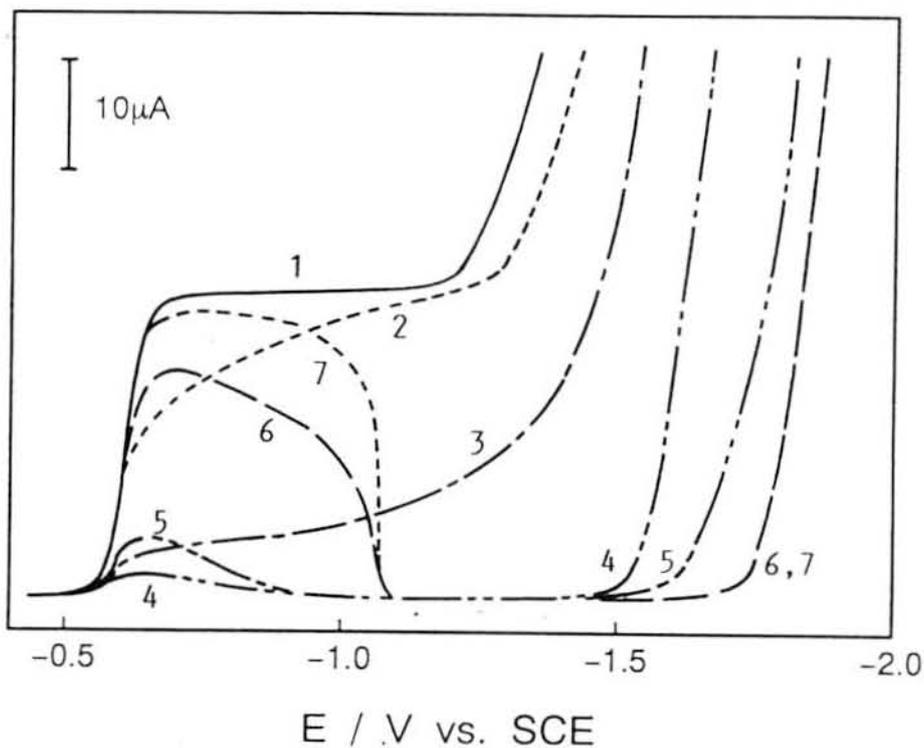


図3-14 ETPPB共存下でのカドミウムイオンの直流ポーラログラム

溶液：1) 0.5M H_2SO_4 +5mM $CdSO_4$, 2) 1)+0.05mM ETPPB, 3) 1)+0.1mM ETPPB,
4) 1)+ 0.5mM ETPPB, 5) 1)+1mM ETPPB, 6) 1)+5mM ETPPB, 7) 1)+10mM ETPPB

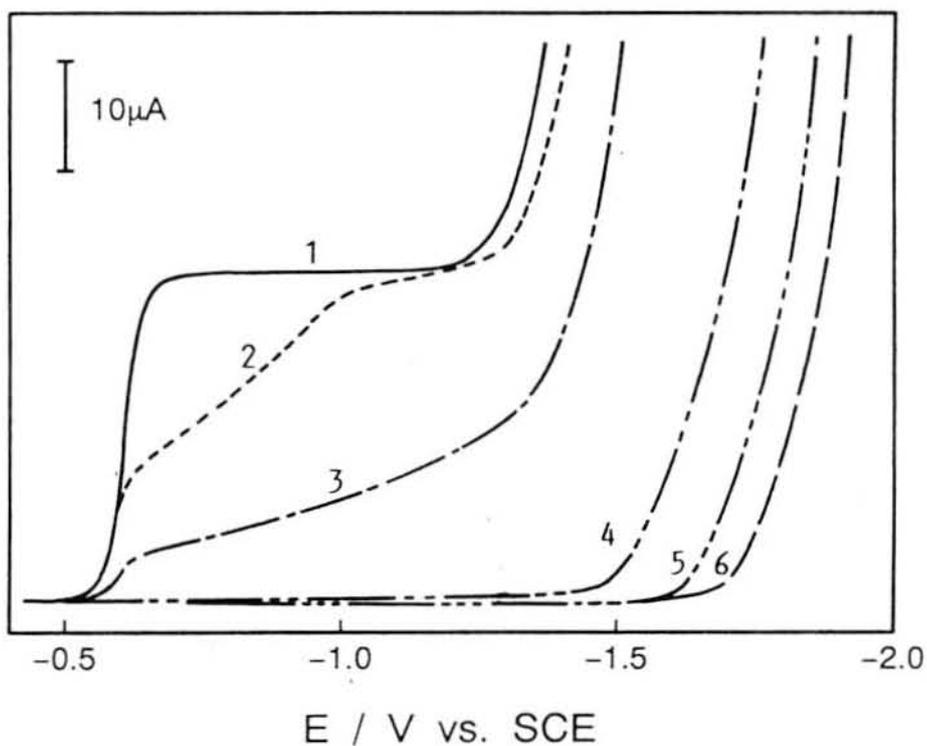


図3-15 ETPP⁺共存下でのカドミウムイオンの直流ポーラログラム

溶液：1) 0.5M H_2SO_4 +5mM $CdSO_4$, 2) 1)+0.05mM ETPP⁺, 3) 1)+0.1mM ETPP⁺,
4) 1)+0.5mM ETPP⁺, 5) 1)+1mM ETPP⁺, 6) 1)+5mM ETPP⁺

カドミウムイオンを含む基礎液にETPP⁺を添加して測定した直流ポーラログラムを図3-15に示す。ETPP⁺の濃度を高くするにしたがって、カドミウムイオンの還元電流は次第に減少し(図3-15,(2),(3))、ETPP⁺の濃度を0.5mMにすると、電流は完全に抑制された(図3-15,(4))。ETPP⁺の濃度をさらに高くしても、ETPPBを添加した場合のような、-0.6から-1.0Vにおける還元電流の増加(図3-14)は認められず、最終上昇のみが負側へ移行した(図3-15,(5)(6))。

カドミウムイオン(5mM)を含む基礎液に臭化物イオンとETPP⁺を添加して測定した直流ポーラログラムを図3-16に示す。10mMの臭化物イオンを添加して測定したポーラログラム(図3-16,(2))は、カドミウムイオンのみを含む基礎液のポーラログラム(図3-16,(1))と重なり、臭化物イオン単独では、カドミウムイオンの還元に影響を及ぼさないことが明らかになった。一方、10mMのETPP⁺を加えて測定したポーラログラム(図3-16,(3))では、-0.55から-1.8Vの電位範囲において、カドミウムイオンの還元電流は完全に抑制され、水素イオンの還元による最終上昇のみが観測された。ETPP⁺(10mM)と臭化物イオン(1~10mM)を共存させて測定した直流ポーラログラム(図3-16,(4)~(6))では、臭化物イオンの濃度を高くするにしたがい、-0.6から-1.1Vの電位範囲において、カドミウムイオンの還元電流の増加が認められた。

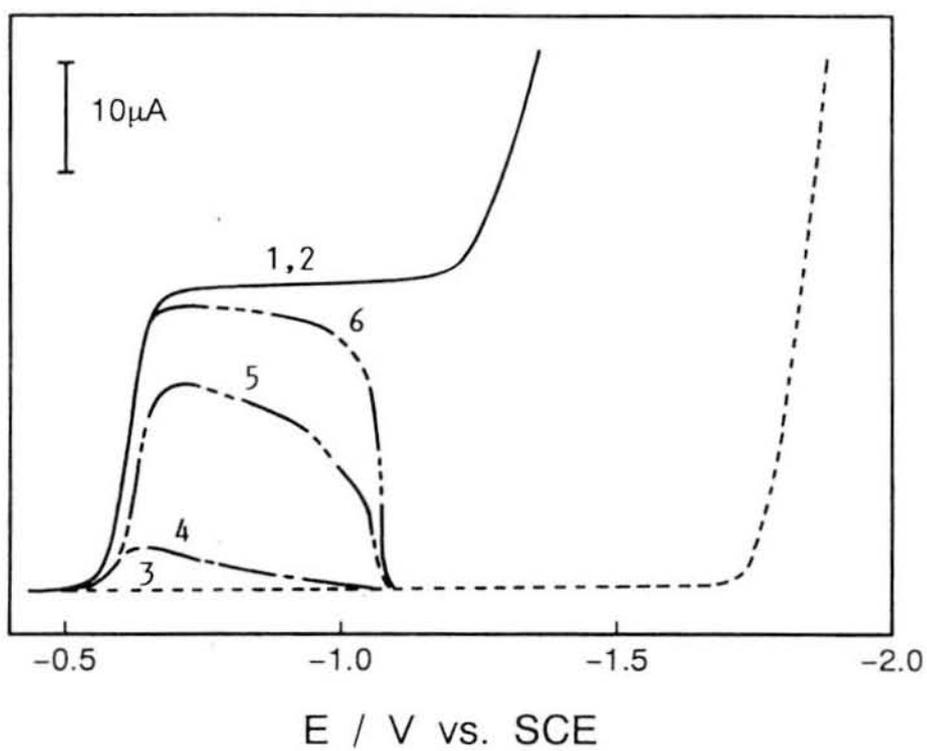


図3-16 ETPP⁺共存下でのカドミウムイオンの直流ポーラログラムに及ぼす
臭化物イオンの影響

溶液：1) 0.5M H₂SO₄+5mM CdSO₄, 2) 1)+10mM KBr, 3) 1)+10mM ETPP⁺,
4) 3)+1mM KBr, 5) 3)+5mM KBr, 6) 3)+10mM KBr

2. 3 考 察

2. 3. 1 ETPPBの吸着と還元

基礎液(0.5M H_2SO_4)にETPPBを添加して測定した直流ポーラログラムでは、いずれも水素イオンの還元による最終上昇のみが認められ、0から-1.8Vの電位範囲において、酸化波も還元波も認められなかった(図3-11)。したがって、ETPPBは、上記の電位範囲で酸化も還元もされないことが判明した。また、最終上昇が生じる電位が、添加するETPPBの濃度を高くするにしたがって、-1.2から-1.8Vまで徐々に負側へ移行することより、ETPPBは、水素イオンの還元に対して強い抑制効果を示すことが明らかになった。一方、電気毛管曲線では、ETPPBを添加すると、0から-1.8Vの電位範囲で基礎液の曲線に比べて滴下時間の減少が認められた。添加するETPPBの濃度を0.1から1mMまで徐々に高くすると、ゼロ電荷電位(pzc)は、-0.4から-0.2Vまで正側に移行し(図3-11,(1)~(3))、ETPPBの濃度を10mMにすると、-0.2から-0.3Vまで負側に移行した(図3-11,(4))。pzcは陽イオンが吸着すると正側へ、陰イオンが吸着すると負側へ移行することが知られている[76,80]。ETPPBの濃度が低い場合(0.1~1mM)には、溶液中でETPPBが解離して生じるETPP⁺の滴下水銀電極上への吸着に起因して、pzcは正側へ移行すると考えられる。しかし、ETPPBの濃度を高くすると、ETPP⁺とともに、対イオンである臭化物イオンの濃度も増加する。そして、溶液中の臭化物イオンの濃度が1mMより高くなると、その特異吸着により、pzcは負側へ移行すると考えられる。ETPPBを添加して求めた電気毛管曲線と臭化物イオンを除いたETPP⁺を添加して求めた電気毛管曲線とを比較すると、ETPPBを添加した場合には、-0.4Vより正側の電位においては滴下時間が著しく減少し(図3-11,(4))、ETPP⁺を添加した場合には、0Vで基礎液の曲線と重なり、正側の電位における滴下時間の著しい減少は認められなかった(図3-12,(3))。また、基礎液に臭化物イオンを添加して求めた電気毛管曲線(図3-12,(2))では、臭化物イオンの特異吸着により、-0.4Vより正側の電位において滴下時間が著しく減少した。これらの事より、ETPPBを添加して求めた電気毛管曲線(図3-11)では、臭化物イオンが電極上に特異吸着することにより、正側の電位で滴下時間が減少するものと考えられる。このように、ETPPBを加えて測定した電気毛管曲線では、ETPP⁺と臭化物イオンの吸着による毛管特性が観測された。

10mMの臭化物イオンを含む基礎液について測定した電気毛管曲線(図3-12,(2))では、0から-0.6Vの電位範囲で、基礎液の曲線(図3-12,(1))に比べて滴下時間の減少が認められ、-0.6Vより負側の電位範囲では、基礎液の曲線と重なった。したがって、臭化物イオンは、負側の-0.6V付近まで滴下水銀電極上に特異吸着して

いるものと考えられる。一方、10mMのETPP⁺を添加した基礎液について測定した曲線(図3-12,(3))では、0から-1.8Vの電位範囲において基礎液の曲線と交差することなく滴下時間が減少しており、有機カチオンに特徴的な電気毛管曲線となる。この事より、ETPP⁺は、0から-1.8Vの広い電位範囲で、滴下水銀電極上に吸着することがわかる。

ETPP⁺と臭化物イオンを共存させた場合には、-0.4Vより正側の電位では、臭化物イオンの特異吸着による滴下時間の著しい減少が認められるが、-0.6Vより負側の電位では、基礎液にETPP⁺を添加して求めた曲線とほぼ重なった(図3-12,(3)(4))。この事より、カドミウムイオンが還元される-0.6Vより負側の電位において臭化物イオンがETPP⁺の吸着層に影響を及ぼすことはないと考えられる。

基礎液にETPP⁺を添加して得たテンサメトリー波(図3-13,(2))では、-0.4から-1.8Vの電位範囲において、基礎液について測定したテンサメトリー波(図3-13,(1))に比べて基底電流値が低下しており、ETPP⁺が滴下水銀電極上に吸着していることを示している。また、ETPP⁺を添加して測定したテンサメトリー波(図3-13,(2))には、-1.1V付近に段差が認められ、-1.1から-1.8Vの電位範囲における基底電流値は、-0.6から-1.1Vの電位範囲における基底電流値よりさらに低下している。このような基底電流値の低下は、正電荷を持つETPP⁺が負側の電位において滴下水銀電極上に強く引きつけられ、より密な吸着層を形成することによって現れるものと考えられる。負電位におけるホスホニウムカチオンの吸着層の緻密化は、硫酸ナトリウム水溶液中でDörflerら[56,81]によっても見い出されている。また、ETPP⁺と臭化物イオンを共存させて測定したテンサメトリー波は、-0.6から-1.8Vの電位範囲で、ETPP⁺のみを含む基礎液の曲線と重なり、この電位範囲で、臭化物イオンがETPP⁺の吸着層に影響を与えないことを示している。

2. 3. 2 カドミウムイオンの還元に対するETPP⁺の抑制効果

カドミウムイオンを含む基礎液にETPP⁺を添加して測定した直流ポーラログラム(図3-15)では、ETPP⁺の濃度を高くするにしたがって、カドミウムイオンの還元電流は次第に減少し、0.5mMのETPP⁺を添加すると、電流は完全に抑制された(図3-15,(1)~(4))。ETPP⁺の濃度を0.5mMより高くしても、ETPPBを添加した場合のような電流の増加は認められず、最終上昇のみが負側へ移行した(図3-15,(5)(6))。これらの結果より、臭化物イオンが共存しない場合、陰極上に吸着したETPP⁺は、カドミウムイオンと水素イオンの還元に対して抑制効果を示し、ETPP⁺の濃度を高くするにしたがって、その抑制効果が強くなることが明らかになった。

2. 3. 3 ETPP⁺の抑制効果に及ぼす臭化物イオンの影響

5mMのカドミウムイオンを含む基礎液に臭化物イオンのみを添加して測定した直流ポーラログラム(図3-16,(2))は、カドミウムイオンのみを含む基礎液のポーラログラム(図3-16,(1))と重なり、臭化物イオン単独では、カドミウムイオンの還元に影響を及ぼさないことが判明した。一方、10mMのETPP⁺を加えて測定したポーラログラム(図3-16,(3))では、-0.6から-1.8Vの電位範囲においてカドミウムイオンの還元電流は完全に抑制され、水素イオンの還元による最終上昇のみが観測される。ETPP⁺(10mM)と臭化物イオン(1~10mM)を共存させて測定した直流ポーラログラムでは、臭化物イオンの濃度を高くするにしたがい、-0.6から-1.1Vの電位範囲において、カドミウムイオンの還元電流が増加した(図3-16,(4)~(6))。この事より、添加するETPP⁺の濃度を高く(1mM以上)した場合に、-0.6から-1.1Vの電位範囲において認められるカドミウムイオンの還元電流の増加(図3-14)は、ETPP⁺の濃度を高くするにしたがい、ETPP⁺とともに臭化物イオンの濃度が増加することにより生じることが明らかになった。

このカドミウムイオンの還元電流の増加が認められる電位範囲(-0.6~-1.1V)では、ETPP⁺を単独に添加した場合とETPP⁺と臭化物イオンとを共存させた場合とで、電気毛管曲線とテンサメトリー波の測定結果に著しい差は認められなかった(図3-12, 図3-13)。したがって、ETPP⁺と臭化物イオンが共存した場合に認められるカドミウムイオンの還元電流の増加は、臭化物イオンの添加によりETPP⁺の吸着層が変化することに起因するものではないことがわかる。一方、金属イオンの水銀電極への特異吸着については、二重電位ステップクロノクーロメトリー法によって検討されており[77]、カドミウムイオンは硫酸イオンのみを含む溶液中では水銀電極上に特異吸着しないが、臭化物イオンとヨウ化物イオンを含む溶液中ではハロゲン化物イオンの特異吸着にともなって水銀電極上に特異吸着することが報告されている[78,79]。臭化物イオンを含まない硫酸水溶液中では、ETPP⁺の濃度を高くすると、ETPP⁺の吸着による“場所ふさぎ”効果(blocking effect)により、カドミウムイオンの還元電流はほぼ完全に抑制される。しかし、臭化物イオンを添加すると、カドミウムイオンは次第に滴下水銀電極上に特異吸着するようになり、その結果、-0.6から-1.1Vの電位範囲においてカドミウムイオンの還元電流が増加するものと推定される。また、テンサメトリー波(図3-13)の測定結果から明らかなように、-1.1Vより負側の電位では、ETPP⁺の密な吸着層が形成される。このため、ETPP⁺の強い吸着による“場所ふさぎ”効果が支配的になり、臭化物イオンを添加しても、カドミウムイオンの還元電流は、-1.1Vから水素イ

オンの還元による最終上昇が生じる -1.8V までの電位範囲において、ほぼ完全に抑制されると考えられる。

これまで述べてきたように、ETPP⁺は、 0 から -1.4V の広い電位範囲において、滴下水銀電極上に吸着してカドミウムイオンと水素イオンの還元を強く抑制すること、また、ETPP⁺は、 -1.1V 付近より負側の電位において強く滴下水銀電極上に引きつけられ、より密な吸着層を形成することが明らかになった。また、滴下水銀電極上に特異吸着する臭化物イオンを添加すると、 -0.6 から -1.1V の電位範囲において、カドミウムイオンの還元に対するETPP⁺の抑制効果が弱められることが明らかになった。

3 カドミウムイオンのポーラログラフ的還元に及ぼす N,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミン の抑制効果

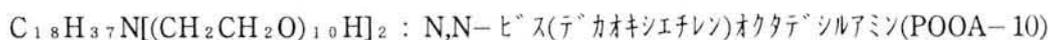
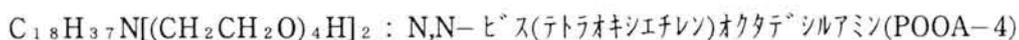
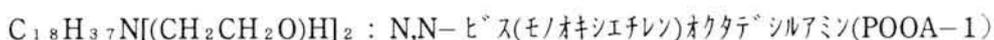
3. 1 実験

3. 1. 1 装置と方法

電気毛管曲線，直流ポーラログラムおよび瞬間電流-時間曲線の測定には，“第三章1カドミウムイオンのポーラログラフ的還元に及ぼす第四級アンモニウムイオンの抑制効果”と同じ装置と方法を用いた。基礎液としては，0.5Mの硫酸水溶液を用いた。

3. 1. 2 試薬

硫酸は和光純薬工業製の特級試薬を，また，硫酸カドミウムとテトラフェニルホウ素酸ナトリウム($\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$)はナカライテスク製の特級試薬をそれぞれ使用した。エチレンオキシド鎖の長さが異なる三種類のN,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミン(POOA)は，花王製の界面活性剤アミート302，308および320を使用した。それらの構造式を次に示す。



3. 2 実験結果

3. 2. 1 POOAの電気毛管曲線と直流ポーラログラム

基礎液(0.5M H_2SO_4)にPOOAを添加して求めた電気毛管曲線と直流ポーラログラムを図3-17に示す。基礎液に三種類のPOOAをそれぞれ単独に添加して測定した電気毛管曲線では，0から-1.4Vの電位範囲において，基礎液の曲線に比べて滴下時間の減少が認められた(図3-17,(1)~(4))。また，基礎液の曲線との滴下時間の差は，エチレンオキシド鎖が長くなるPOOA-1，-4，-10の順に大きくなった。POOAを添加した基礎液について測定した曲線のゼロ電荷電位(pzc)は，基礎液に

ついて求めた曲線のpzcよりも約0.3V正側に移行した。POOAを添加した基礎液について測定した直流ポーラログラムにおいては、いずれの場合も、0Vから水素イオンの還元による最終上昇が生じる電位(-1.3V)において、酸化波も還元波も認められなかった。しかし、三種類のPOOAを添加すると、水素イオンの還元による最終上昇が生じる電位は、POOA-1, -4, -10の順に負側へ移行した。

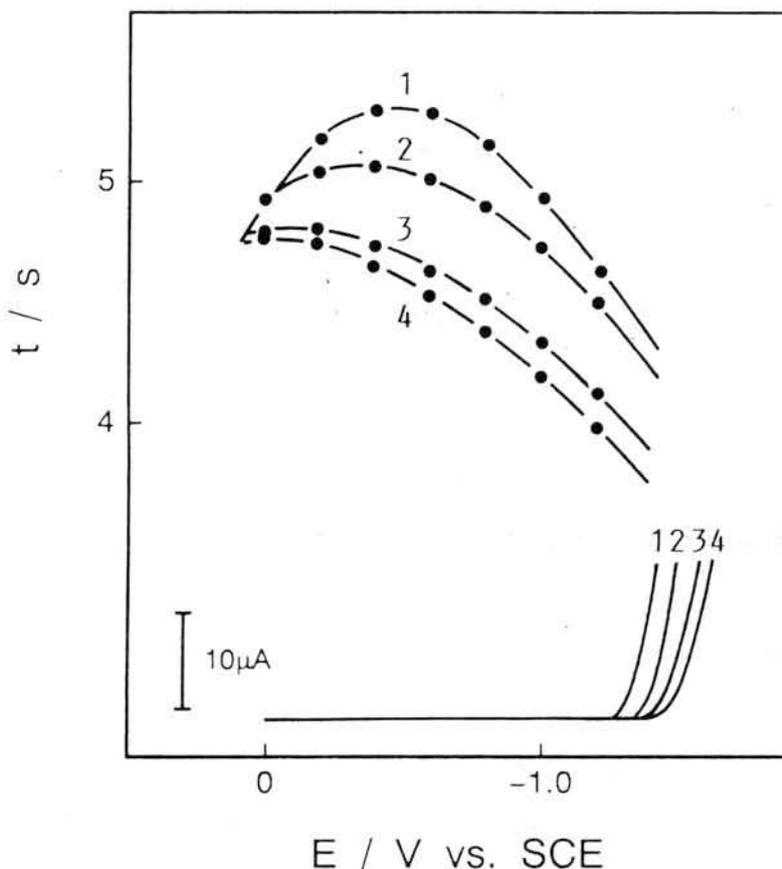


図3-17 POOAの電気毛管曲線と直流ポーラログラム
 溶液：1) 0.5M H₂SO₄, 2) 1)+0.1mM POOA-1,
 3) 1)+0.1mM POOA-4, 4) 1)+0.1mM POOA-10

3. 2. 2 POOA共存下でのカドミウムイオンの直流ポーラログラム

5mMのカドミウムイオンを含む基礎液に三種類のPOOAを添加して求めた直流ポーラログラムを図3-18に示す。カドミウムイオンは、-0.6Vに半波電位を持つ一段の還元波を与えた(図3-18,(1))。POOAを添加すると、カドミウムイオンの還元電流は、POOA-1, -4, -10の順に減少し、半波電位は負側に移行した(図

3-18,(2)~(4). 特に, POOA-4, -10を添加した場合には, -0.5 から -1.1V の電位範囲でカドミウムイオンの還元電流は著しく抑制された.

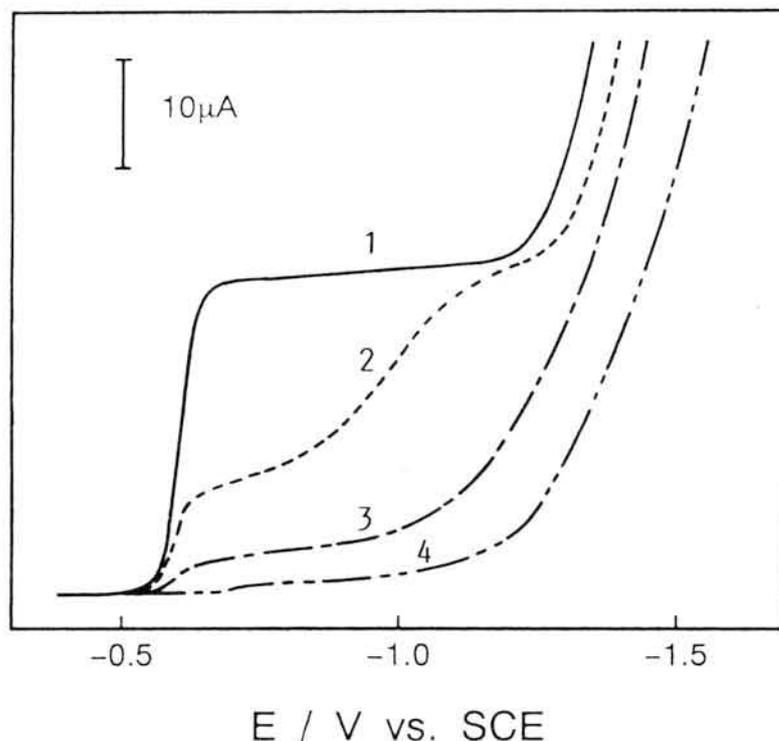


図3-18 カドミウムイオンの直流ポーラログラムに及ぼすPOOAの影響

溶液 : 1) $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 5\text{mM CdSO}_4$, 2) 1)+ 0.1mM POOA-1 ,

3) 1)+ 0.1mM POOA-4 , 4) 1)+ 0.1mM POOA-10

カドミウムイオンの濃度を一定(5mM)とし, 添加するPOOA-4の濃度を変化させて測定した直流ポーラログラムを図3-19に示す. POOA-4の濃度を高くするにしたがって, カドミウムイオンの還元電流は次第に減少し(図3-19,(2)~(5)), 0.5mM 以上のPOOA-4を添加すると, 還元電流は -0.5 から -1.1V の広い電位範囲において, ほぼ完全に抑制された(図3-19,(6)). また, 水素イオンの還元による最終上昇の電位は, POOA-4の濃度を高くするにしたがって, 徐々に負側に移行した.

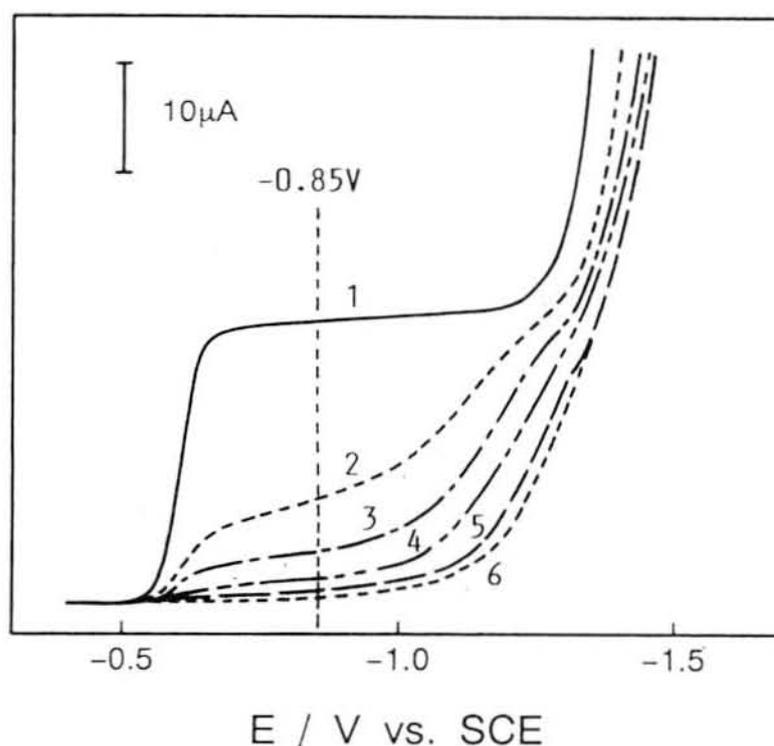


図3-19 カドミウムイオンの直流ポーラログラムに及ぼすPOOA-4濃度の影響
 溶液：1) 0.5M H_2SO_4 + 5mM CdSO_4 , 2) 1) + 0.05mM POOA-4,
 3) 1) + 0.075mM POOA-4, 4) 1) + 0.1mM POOA-4, 5) 1) + 0.2mM POOA-4,
 6) 1) + 0.5mM POOA-4

図3-19の直流ポーラログラムを測定した溶液と同じ組成の溶液について、図3-19中に縦線で示す電位(-0.85V)で測定した瞬間電流-時間曲線を図3-20に示す。POOA-4を含まない溶液について測定した曲線の指数は、0.209であった(図3-20, (1))。一方、0.05mMのPOOA-4を添加すると、水銀滴成長の初期段階では、POOA-4を含まない溶液についての曲線と一致した。しかし、水銀滴が成長し始めてから1.1秒経過すると、カドミウムイオンの還元電流は、POOA-4を含まない溶液からずれて減少し始め、ついには一定電流値を示した(図3-20, (2))。一定電流値を示すまでの時間は、POOA-4の濃度を高くするにしたがって、次第に短くなった。同様の結果がPOOA-1と-10についても得られた。

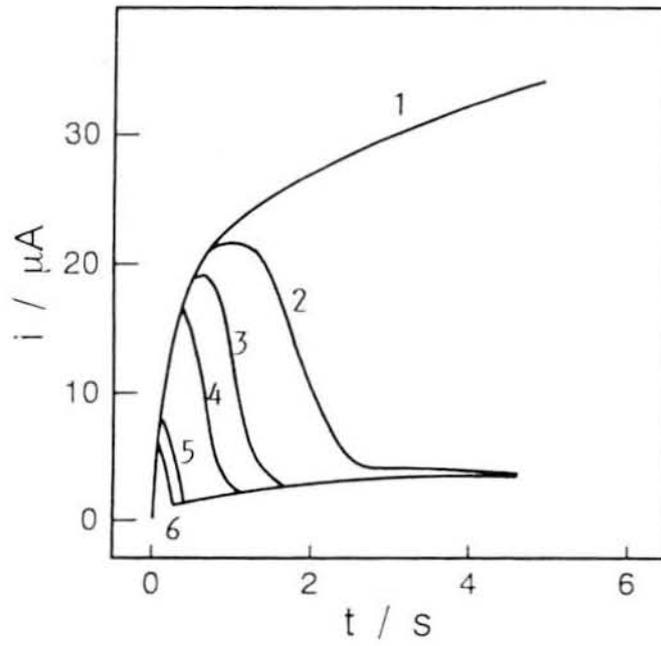


図3-20 P00A-4共存下で測定したカドミウムイオンの瞬間電流-時間曲線

溶液：1) 0.5M H_2SO_4 + 5mM $CdSO_4$, 2) 1) + 0.05mM P00A-4, 3) 1) + 0.075mM P00A-4,

4) 1) + 0.1mM P00A-4, 5) 1) + 0.2mM P00A-4, 6) 1) + 0.5mM P00A-4, 電位：-0.85V

3. 3 考 察

3. 3. 1 POOAの電気化学的特性

基礎液にPOOAを添加して求めた電気毛管曲線においては、いずれのPOOAを添加した場合にも、基礎液の曲線(図3-17,(1))に比べて滴下時間が減少しており(図3-17,(2)~(4))、三種類のPOOAとも、滴下水銀電極上に吸着していることがわかる。また、基礎液の曲線との滴下時間の差はPOOA-1, -4, -10の順に大きくなっており、エチレンオキシド鎖が長くなるほど、POOAはより強く滴下水銀電極上に吸着することが明らかになった。一方、POOAを含む溶液について求めた曲線上のゼロ電荷電位(pzc)は、基礎液の曲線に比べてより正側の電位に移行しており、さらに、POOAを添加して得た曲線は、pzcより負側の電位において基礎液の曲線と交差することなく滴下時間が減少している。電極上に陽イオンが吸着すると、滴下水銀電極/溶液界面の負電荷を吸着した陽イオンが打ち消すために、より正側の電位にpzcが現れる。また、陽イオンは、pzcより負側の電位において陰極上の負電荷が大きくなるほど、静電的な引力によって強く滴下水銀電極上に引きつけられ、より強く吸着する。したがって、pzcが正側に移行すること、およびpzcより負側の電位で滴下時間が基礎液の曲線と交差することなく減少することは、POOAが、硫酸酸性水溶液中において、水素イオンを取り込み第四級アンモニウムイオンとして滴下水銀電極上に吸着することを示す。なお、第四級アンモニウムイオンの沈殿試薬であるテトラフェニルホウ素酸ナトリウムの水溶液を、POOAを含む硫酸酸性水溶液に添加したところ、白色沈殿が生成することが確認された。

図3-17に示す直流ポーラログラムにおいて、POOAを添加すると、水素イオンの還元による最終上昇の電位はいずれも負側へ移行する。また、最終上昇の電位は、電気毛管曲線において、基礎液の曲線とPOOAを添加して求めた曲線との滴下時間の差が大きくなるPOOA-1, -4, -10の順に、より負側へ移行している。これらの事より、水素イオンの還元に対するPOOAの抑制効果は、エチレンオキシド鎖が長くなるPOOA-1, -4, -10の順に、強くなるものと考えられる。

3. 3. 2 カドミウムイオンの還元に及ぼすPOOAの抑制効果

カドミウムイオンを含む基礎液にPOOAを添加して直流ポーラログラムを測定すると、エチレンオキシド鎖が長くなるPOOA-1, -4, -10の順に、カドミウムイオンの還元電流は抑制された(図3-18)。この順は、電気毛管曲線(図3-17)において基礎液の曲線とPOOAを添加して求めた曲線との滴下時間の差が大きくなる

順と一致している。これらの事より、POOAはエチレンオキシド鎖が長くなるにしたがって陰極上に強く吸着し、カドミウムイオンの還元をより強く抑制することが明らかになった。なお、エチレンオキシド鎖が長くなるほど金属イオンの還元を強く抑制するという結果は、スズイオンの還元に対しても得られている[52]。

カドミウムイオンを含む基礎液にPOOA-4を添加して測定した直流ポーラログラム(図3-19)において、POOA-4の濃度を高くするにしたがって、半波電位はより負側に移行し、限界電流は低くなった。これらの直流ポーラログラムはカドミウムイオンの還元過程が可逆から非可逆過程に移行することを示唆する。これらの直流ポーラログラムと同じ組成の溶液について、 -0.85V で測定した瞬間電流-時間曲線(図3-20)において、POOA-4を含まない場合の曲線(図3-20,(1))の指数は、0.209となる。この事より、硫酸酸性水溶液中におけるカドミウムイオンの還元過程が拡散律速であることがわかる[76]。一方、POOA-4を添加すると、水銀滴成長の初期段階では、曲線はPOOA-4を含まない曲線と一致するが、水銀滴が成長を開始したのち一定時間が経過すると、POOA-4を含まない溶液の曲線からずれて、電流は減少し始める(図3-20,(2)~(6))。このように水銀滴の成長開始から時間的に遅れて還元電流が抑制され始めるのは、カドミウムイオンに比べてPOOA-4の拡散速度が遅く、その吸着が平衡に達するまでに時間を要するためと考えられる。0.1mMのPOOA-4を添加した場合、0.5秒経過すると、曲線はPOOA-4を含まない溶液についての曲線からずれ始め、1.4秒経過すると、電流は $3\mu\text{A}$ で一定となる。さらにPOOA-4の濃度を高くしても、カドミウムイオンの還元電流が減少したのち一定となる値は、 $3\mu\text{A}$ と同じであり、ともに同一曲線上にある。この事は、POOA-4の母液濃度を0.1mM以上にすると、POOA-4は滴下水銀電極上で飽和吸着に達することを示す[76]。また、電流が減少して一定値を示すまでの時間が、POOA-4の濃度を高くするにしたがって次第に短くなることより、母液中のPOOA-4の濃度を高くすると、POOA-4の吸着が平衡に達するまでの時間が短くなることがわかる。

これまで述べてきた事より、POOAは硫酸酸性水溶液中で水素イオンを取り込み、第四級アンモニウムイオンとして滴下水銀電極上に吸着し、その吸着力はエチレンオキシド鎖が長くなるPOOA-1, -4, -10の順に強くなることが明らかになった。また、カドミウムイオンと水素イオンの還元に対するPOOAの抑制効果はエチレンオキシド鎖が長くなるPOOA-1, -4, -10の順に強くなることが判明した。

まとめ

本章では、四種類の第四級アンモニウムイオン、エチルトリフェニルホスホニウムイオンおよびN,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミンの吸着とカドミウムイオンの還元に対する抑制効果について、滴下水銀電極を用いて基礎的に検討した。

アルキル基の炭素鎖の長さが異なる四種類の第四級アンモニウムイオン(TAAI)の吸着について検討したところ、アルキル基の炭素鎖の長さが3以上の第四級アンモニウムイオン(テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン)は、0から-1.4Vの電位範囲において滴下水銀電極上に吸着することが明らかになった。これら二種の第四級アンモニウムイオンは、その吸着効果により、カドミウムイオン、亜鉛イオンおよび水素イオンの還元を強く抑制した。第四級アンモニウムイオンとハロゲン化物イオンを共存させたところ、ハロゲン化物イオンと錯イオンを形成するカドミウムイオンの還元に対するTAAIの抑制効果は、ハロゲン化物イオンの特異吸着力が強くなる順($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$)に弱められた。一方、ハロゲン化物イオンと錯イオンを形成しない亜鉛イオンと水素イオンの還元に対するTAAIの抑制効果は、ハロゲン化物イオンを添加しても、弱められることはなかった。これらの事より、ハロゲン化物イオンがカドミウムイオンの還元に対するTAAIの抑制効果を弱める作用は、ハロゲン化物イオンがカドミウムイオンの特異吸着を誘発することに起因して生じることが明らかになった。

エチルトリフェニルホスホニウムイオン(ETPP⁺)の吸着について検討したところ、ETPP⁺は、0から-1.8Vの電位範囲において、滴下水銀電極上に吸着することが判明した。また、ETPP⁺は、-1.1V付近より負側の電位において、より密な吸着層を形成することが明らかになった。ETPP⁺は、その吸着効果により、カドミウムイオンと水素イオンの還元を、0から-1.8Vの電位範囲において強く抑制することが明らかになった。臭化物イオンは、-0.5から-1.1Vの電位範囲では、カドミウムイオンの還元に対するETPP⁺の抑制効果を弱める作用を示したが、ETPP⁺が密な吸着層を形成する-1.1Vより負側の電位では、その作用は認められなかった。

エチレンオキシド鎖の異なる三種類のN,N-ビス(ポリオキシエチレン)オクタデシルアミン(POOA)の吸着について検討したところ、POOAは、0から-1.4Vの電位範囲において、エチレンオキシド鎖が長くなるにしたがって滴下水銀電極上により強く吸着することが明らかになった。また、POOAは、そのエチレンオキシド

鎖が長くなるにしたがって、カドミウムイオンの還元をより強く抑制した。滴下水銀電極上でのPOOAの電気化学的特性は、前述の第四級アンモニウムイオンの電気化学的特性と類似しており、POOAは、硫酸酸性水溶液中で水素イオンを付加して第四級アンモニウムイオンとなることが判明した。