

ボーラログラフに依る銅錯鹽の研究 (第二報)

志 方 益 三

木 田 裕 次

緒 言

前報文¹⁾に於て著者の一人(志方)はボーラログラフに依りて、鹽化銅、硫酸銅の銅析出電位に對する酸基の影響及び電流電壓曲線に現はれたる極大電流現象を理論的に考察し、かゝる極大現象の原因が錯陰イオンの存在に依るべきを論じ、またかゝる錯陰イオンの生成の爲め必然的に銅の析出電位が酸基の濃度により影響さるゝことを論じたり。然して、極大電流あるときは直ちに錯鹽の存在を考慮せざる可らざるも、極大なき場合に於ても錯鹽の存在はあり得ることを述べたり。

本報告に於ては硝酸銅に對する硝酸鹽の濃度の影響及び極大現象を認めたるを以て、硝酸銅錯鹽の生成に就きて考察せんとす。

實驗の部

本實驗は前報同様の方法により、水銀滴下極及びボーラログラフを用ひて行ひたり。

ボーラログラム(ボーラログラフに依りて得たる電流電壓曲線)に於ては 1 cm が 8.85×10^{-8} Amp. に相當す。析出電位決定には電流電壓曲線の傾斜 100 milli volt に就きて 8.85×10^{-8} Amp. の位置を以つてせり。

實驗中空氣恒溫槽の溫度を可及的に 25°C にせんとせしも往々一時的に 28°C — 22°C 附近まで上下せり。

水銀滴下極の水銀粒の落下する速さは電解前に電解液中にて五滴

1) M. Shikata, Memoirs of the College of Agriculture, Kyoto Imperial University No. 4. (1927) 物理化学の進歩第一卷第四輯

(76) (志方益三・木田裕次) ポーログラフに依る銅錯鹽の研究 (第二報)

に就き 12 秒—13 秒を要する様に調節したり。

電解前には電解瓶中の酸素を追出するため溶液中に 3 時間乃至 4 時間水素瓦斯を通じたり。

銅の濃度決定は電気分析によれり。

次に實驗の結果を示すべし。

第 一 表 System $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—KNO}_3$

No.	Conc. of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (mol)	Conc. of KNO_3 (n)	Anode π (volt)	Deposition π (volt)	Saturation Current (10-7A)	π of Maximum Current (volt)	π of Minimum Current (volt)	Maximum Current (10-7A)
1	$2 \times 1.365 \times 10^{-4}$	1n	+0.198	{ +0.050	14.0	?	—	?
				{ +0.055	15.9	?	—	?
2		"	+0.198	{ +0.055	21.3	-0.173(?)	?	3.5
				{ +0.054	21.3	-0.157(?)	?	3.5
3		"	+0.203	{ +0.049	23.5	-0.180	?	4.4
				{ +0.054	26.1	-0.177	?	3.5
4		0.1n	+0.212	{ +0.072	26.6	-0.189	—	9.7
				{ +0.078	26.6	-0.169	—	9.7
5		"	+0.211	{ +0.063	?	?	—	?
				{ +0.060	21.2	-0.192	—	6.2
6	1.365×10^{-4}	"	+0.207	{ +0.060	24.8	?	?	?
				{ +0.063	19.9	-0.193	?	3.5
7		0.01n	+0.241	{ +0.080	24.1	-0.347	-0.503	115.9(?)
				{ +0.079	22.6	-0.340	-0.510	112.1(?)
8		"	+0.225	{ +0.087	23.0	—	-0.460(?)	—
				{ +0.077	23.9	—	-0.469(?)	—
9		"	+0.229	{ +0.077	21.8	-0.353	?	100.0
				{ +0.078	23.9	-0.351	-0.514	104.4
10		1n	+0.177	{ +0.033	9.3	—	—	—
				{ +0.046	9.7	—	—	—
11	"	"	+0.191	{ +0.039	13.3	?	—	?
				{ +0.043	12.8	?	—	?
12		0.1n	+0.191	{ +0.062	12.4	—	—	—
				{ +0.063	12.4	—	—	—
13		"	+0.198	{ +0.063	14.2	?	—	?
				{ +0.062	14.2	?	—	?
14		"	+0.181	{ +0.062	12.0	?	—	?
				{ +0.055	12.4	?	—	?
15		0.01n	+0.200	{ +0.073	13.3	-0.352	?	13.7
				{ +0.073	11.5	-0.347	?	1.9

(志方益三・木田裕次) ポーログラフに依る銅錯鹽の研究 (第二報) (77)

16	1.365×10^{-4}	0.01n	+0.216	$\begin{cases} +0.073 \\ +0.070 \end{cases}$	$\begin{cases} 11.1 \\ 12.5 \end{cases}$	$\begin{cases} =0.369 \\ \text{out} \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} 23.0 \\ \text{out} \end{cases}$
17	"	"	+0.213	$\begin{cases} +0.083 \\ +0.073 \end{cases}$	$\begin{cases} 10.4 \\ 10.2 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.394 \\ -0.394 \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} 23.9 \\ 20.7 \end{cases}$
18	"	0.2n	變化ス	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} 9.3 \\ 9.7 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$
19	"	0.01n	"	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} 8.4 \\ 7.9 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$
20	"	"	"	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} 8.6 \\ 9.3 \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$
21	1.365×10^{-3}	0.1n	"	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} 108.9 \\ 109.7 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{out} \\ \text{out} \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} \text{out} \\ \text{out} \end{cases}$

同表第四行は陽極水銀の電位(電位は何れも1nのカロメル電極を基準とす)にして陽極補正電位として加算すべきものにて第五行は銅の析出電位第六行は銅による飽和曲線の高さを示し第七行は極大電流を示す電位第八行は極小電流又は極小振幅両者は多くの場合その位置が一致するものなるも本實驗にては然らざる場合あり。このときは極小振幅の位置をとれり)に相當する電位第九行は飽和曲線と極大電流との差なり。各の析出電位に就き二個の値を與へたるは同一電解液にて二度電解して二個のPolarogramを求めたるなり。

電解に際し電解液を電解瓶に注入するときと最初より電解液を電解瓶に入れ置き陽極の水銀と接觸せしめ置きたるものとに就き同一の電解液の場合銅の析出電位に差異を認めざりしを以つて最初より電解瓶中にて水素を通じたり。但し HNO_3 を以つて酸性とせし場合は電解直前に電解瓶に溶液を注入せり。

第一表 No. 18 以下21まではこの溶液をフラスコに逆立冷却器を附して30分間乃至40分間煮沸せしめその後一夜放置せるものを電解したるものにして陽極電位は測定中大いに變化するを認めたり。

(78) (志方益三・木田裕次) ポーラログラフに依る銅錯鹽の研究 (第二報)

第 二 表 System $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3$

No.	Conc. of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (mol)	Conc. of NH_4NO_3 (n)	Anode π (volt)	Deposition π (volt)	Saturation Current (10 ⁻⁷ A)	π of Maximum Current (volt)	π of Minimum Current (volt)	Maximum Current (10 ⁻⁷ A)
22	$2 \times 1.365 \times 10^{-4}$	1n	+0.162	{ +0.050	19.4	-0.106(?)	—	?
				{ +0.049	19.4	-0.117(?)	—	?
23			+0.159	{ +0.054	19.4	-0.135(?)	—	?
				{ +0.055	20.0	?	—	?
24		"	+0.158	{ +0.054	17.7	?	—	?
				{ +0.054	19.4	?	—	?
25		0.1n	+0.205	{ +0.061	24.8	-0.213(?)	?	11.0
				{ +0.061	25.6	-0.208(?)	?	11.0
26		"	+0.208	{ +0.063	22.6	-0.144(?)	?	5.5
				{ +0.063	21.2	-0.135(?)	?	7.3
27		"	+0.197	{ +0.065	21.7	-0.223(?)	?	6.5
				{ +0.065	23.2	-0.212(?)	?	5.8
28		0.01n	+0.221	{ +0.076	24.8	-0.374	-0.526	91.2
				{ +0.080	26.1	-0.368	-0.523	88.5
29		"	+0.220	{ +0.074	24.8	-0.367	Ca. -0.526	91.2
				{ +0.077	23.5	-0.365	-0.523	88.5
30		"	+0.225	{ +0.073	20.4	-0.349	-0.503	92.0
				{ +0.075	23.0	Ca. -0.348	-0.500	97.4
31	1.365×10^{-4}	1n	+0.154	{ +0.056	10.6	—	—	—
				{ +0.051	10.6	—	—	—
32			+0.156	{ +0.047	9.2	—	—	—
				{ +0.044	9.7	—	—	—
33		"	+0.161	{ +0.052	9.7	—	—	—
				{ +0.050	9.7	—	—	—
34		0.1n	+0.207	{ +0.060	15.0	?	—	?
				{ +0.059	17.7	?	—	?
35		"	+0.213	{ +0.068	13.7	?	—	?
				{ +0.061	11.5	?	—	?
36		"	+0.193	{ +0.059	12.8	?	—	?
				{ +0.061	15.9	?	—	?
37		0.01n	+0.210	{ +0.076	11.5	-0.361	—	17.7
				{ +0.070	13.3	-0.367	—	15.9
38		"	+0.216	{ +0.072	10.6	-0.389	—	26.6
				{ +0.072	10.6	-0.390	—	25.7
39	1.365×10^{-3}	0.1n	+0.202	{ +0.069	121.9	out	?	out
				{ +0.071	121.9	out	?	out
40		"	+0.193	{ +0.038	116.8	out	?	out
				{ +0.073	120.2	out	?	out
41	1.365×10^{-5}	"	+0.159	{ +0.035	3.0	—	—	—
				{ +0.035	3.0	—	—	—

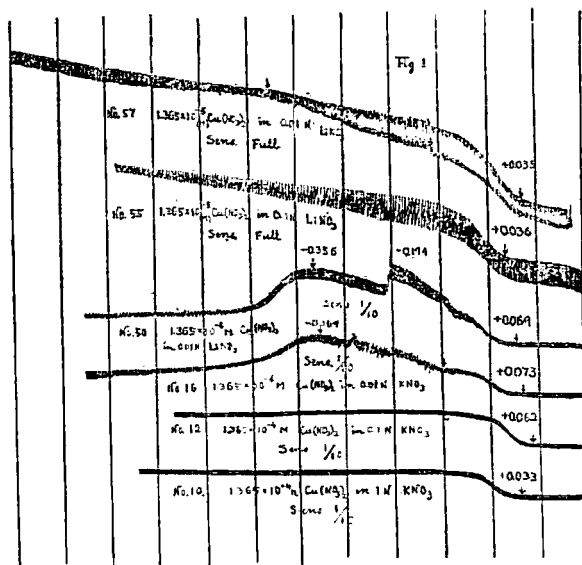
(志方益三・木田裕次) ポーログラフに依る銅錯鹽の研究 (第二報) (79)

第 三 表 System $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—LiNO}_3$

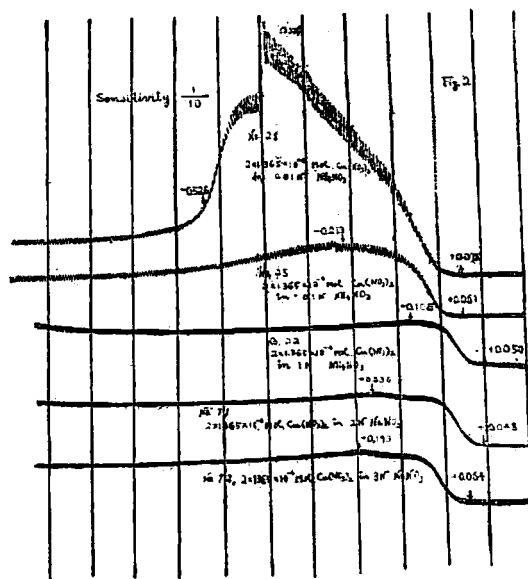
No.	Cone. of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (mol)	Cone. of LiNO_3 (n)	Anode π (volt)	Deposition π (volt)	Saturation Current (10^{-7}A)	π of Maximum Current (volt)	π of Minimum Current (volt)	Maximum Current (10^{-7}A)
42	$2 \times 1.365 \times 10^{-4}$	0.01n	+0.024	{ +0.077 +0.077	23.9	-0.430	-0.523	out
					24.8	Ca. -0.430	-0.527	out
43	"	"	+0.023	{ +0.078 +0.078	34.5	Ca. -0.454	-0.536	out
					34.5	-0.445	-0.534	out
44	"	0.1n	+0.210	{ +0.057 +0.062	26.6	-0.227	—	18.6
					29.2	-0.227	—	18.6
45	"	"	+0.213	{ +0.060 +0.065	25.8	-0.191	—	15.9
					26.6	-0.182	—	15.9
46	"	1n	+0.189	{ +0.051 +0.056	18.6	—	—	—
					18.6	—	—	—
47	"	"	+0.180	{ +0.045 +0.053	18.6	—	—	—
					18.6	—	—	—
48	"	3n	+0.187	{ +0.079 +0.083	13.3	—	—	—
					12.4	—	—	—
49	"	"	+0.197	{ +0.075 +0.097	12.4	—	—	—
					12.4	—	—	—
50	"	0.01n	+0.211	{ +0.069 +0.075	13.3	-0.194, -0.35	—	20.4, 18.6
					14.6	? ?	—	? ?
51	1.365×10^{-4}	"	+0.206	{ +0.071 +0.071	15.9	-0.216, -0.361	—	19.9, 15.9
					15.9	-0.211, -0.378	—	? 15.9
52	"	0.1n	+0.174	{ +0.056 +0.058	15.9	—	—	—
					16.3	—	—	—
53	"	"	+0.135	{ +0.055 +0.037	14.7	—	—	—
					15.3	—	—	—
54	"	1n	+0.190	{ +0.051 +0.052	8.9	—	—	—
					8.9	—	—	—
55	1.365×10^{-5}	0.1n	+0.191	{ +0.036 +0.037	2.1	—	—	—
					2.1	—	—	—
56	"	0.01n	+0.186	{ +0.057 +0.054	2.9	—	-0.536	—
					2.2	—	—	—
57	"	"	+0.197	{ +0.035 +0.038	2.1	?	?	—
					2.1	?	?	—

(80) (志方益三・木田裕次) ポーラログラフに依る銅錯鹽の研究 (第二報)

第一圖



第二圖



—(原 報)—

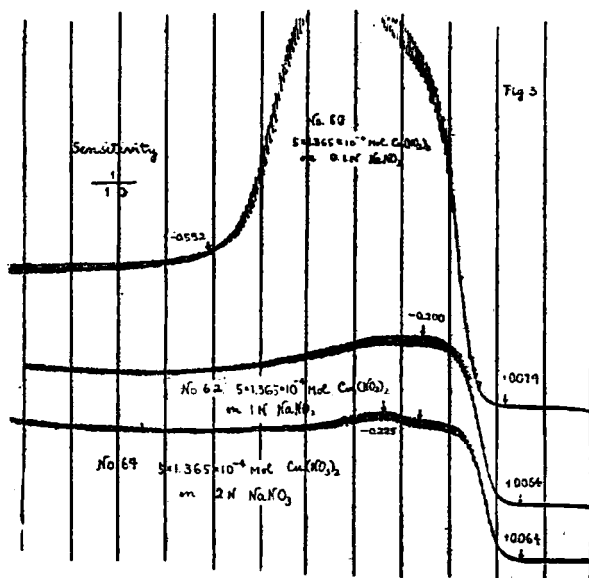
第三表 No. 50, 51 の第七行には一つの Polarogram に就き二つの値を示す。これ二つの極大電流の電位を與へたるなり。

第 四 表 System $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—NaNO}_3$

No	Conc. of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (mol)	Conc. of NaNO_3 (n)	Anode π (volt)	Deposition π (volt)	Saturation Current (10^{-7}A)	π of Maximum Current (volt)	π of Minimum Current (volt)	Maximum Current (10^{-7}A)
58	$5 \times 1.365 \times 10^{-4}$	0.01n	+0.225	$\begin{cases} +0.065 \\ +0.075 \end{cases}$	$\begin{cases} 51.3 \\ 46.0 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{out} \\ \text{out} \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} \text{out} \\ \text{out} \end{cases}$
59				$\begin{cases} +0.074 \\ +0.078 \end{cases}$	$\begin{cases} 55.8 \\ 54.9 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{out} \\ \text{out} \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} \text{out} \\ \text{out} \end{cases}$
60		0.1n	+0.257	$\begin{cases} +0.079 \\ +0.073 \end{cases}$	$\begin{cases} 60.2 \\ 62.0 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{out} \\ \text{out} \end{cases}$	$\begin{cases} -0.552 \\ -0.552 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{out} \\ \text{out} \end{cases}$
61				$\begin{cases} +0.076 \\ +0.074 \end{cases}$	$\begin{cases} 62.0 \\ 66.4 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{out} \\ \text{out} \end{cases}$	$\begin{cases} -0.571 \\ -0.571 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{out} \\ \text{out} \end{cases}$
62		1n	+0.231	$\begin{cases} +0.060 \\ +0.064 \end{cases}$	$\begin{cases} 63.1 \\ 63.1 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.200 \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} 10.6 \\ ? \end{cases}$
63	" "	" "	+0.250	$\begin{cases} +0.087 \\ +0.085 \end{cases}$	$\begin{cases} 58.3 \\ 59.2 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.128(?) \\ -0.097(?) \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} 17.7 \\ 21.2 \end{cases}$
64				$\begin{cases} +0.064 \\ +0.079 \end{cases}$	$\begin{cases} 46.0 \\ 46.0 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.225 \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} 13.3 \\ - \end{cases}$
65		0.01n	+0.230	$\begin{cases} +0.089 \\ +0.093 \end{cases}$	$\begin{cases} 37.6 \\ 39.8 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{out} \\ \text{out} \end{cases}$	$\begin{cases} -0.528 \\ -0.528 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{out} \\ \text{out} \end{cases}$
66			+0.244	$\begin{cases} +0.090 \\ +0.085 \end{cases}$	$\begin{cases} 32.3 \\ 31.4 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{out} \\ \text{out} \end{cases}$	$\begin{cases} -0.519 \\ -0.518 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{out} \\ \text{out} \end{cases}$
67		0.1n	+0.231	$\begin{cases} +0.073 \\ +0.077 \end{cases}$	$\begin{cases} 27.4 \\ 26.6 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.245 \\ -0.243 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} 7.1 \\ 8.0 \end{cases}$
68	" "	" "	+0.223	$\begin{cases} +0.052 \\ +0.057 \end{cases}$	$\begin{cases} 32.0 \\ 31.0 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.210 \\ -0.211 \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} 15.5 \\ 15.6 \end{cases}$
69				$\begin{cases} +0.066 \\ +0.072 \end{cases}$	$\begin{cases} 29.2 \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$
70		" "	+0.210	$\begin{cases} +0.060 \\ +0.062 \end{cases}$	$\begin{cases} 27.9 \\ 29.6 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$
71			+0.152	$\begin{cases} +0.026 \\ +0.048 \end{cases}$	$\begin{cases} 21.7 \\ 22.1 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.236 \\ -0.210 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} 2.7 \\ 3.5 \end{cases}$
72		3n	+0.207	$\begin{cases} +0.065 \\ +0.063 \end{cases}$	$\begin{cases} 19.5 \\ 20.4 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.193 \\ -0.193 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} 5.3 \\ 4.4 \end{cases}$
73	" "	" "	+0.194	$\begin{cases} +0.052 \\ +0.058 \end{cases}$	$\begin{cases} 22.1 \\ 22.1 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.206 \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} 3.1 \\ - \end{cases}$

(82) (志方益三・木田裕次) ポーラログラフに依る銅鉛鹽の研究(第二報)

第
三
圖



第五表 System $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — NaNO_3 — NaOH

No.	Cono. of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (mol)	Cono. of NaNO_3 (n)	Cono. of NaOH (n)	Anode π (volt)	Deposition π (volt)	Saturation Current $\times 10^{-7} \text{A}$	π of Maximum Current (volt)	π of Minimum Current (volt)	Maximum Current $\times 10^{-7} \text{A}$
74	$2 \times 1.365 \times 10^{-4}$	0.01n	$5 \times 10^{-4}n$	+0.125	$\begin{cases} +0.051 \\ +0.051 \end{cases}$	$\begin{cases} 8.0 \\ 8.0 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.404 \\ -0.397 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.504 \\ -0.506 \end{cases}$	$\begin{cases} 87.6 \\ 85.9 \end{cases}$
75	"	"	"	+0.168	$\begin{cases} +0.058 \\ +0.057 \end{cases}$	$\begin{cases} 7.7 \\ 8.0 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.403 \\ -0.392 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.534 \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} 1.4 \\ - \end{cases}$
76	"	"	$10^{-4}n$	+0.140	$\begin{cases} +0.027 \\ +0.031 \end{cases}$	$\begin{cases} 15.9 \\ 19.5 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.417 \\ -0.429 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.555 \\ -0.555 \end{cases}$	$\begin{cases} 85.0 \\ 85.0 \end{cases}$
77	"	"	"	+0.173	$\begin{cases} +0.049 \\ +0.051 \end{cases}$	$\begin{cases} 21.3 \\ 22.2 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.422 \\ -0.418 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.536 \\ -0.536 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{Ca } 118.1 \\ 117.7 \end{cases}$
78	1.365×10^{-4}	"	$10^{-3}n$	+0.005	$\begin{cases} -0.068 \\ -0.069 \end{cases}$	$\begin{cases} 1.2 \\ 0.9 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$
79	"	—	$10^{-4}n$	+0.191	$\begin{cases} +0.067 \\ +0.069 \end{cases}$	$\begin{cases} 8.0 \\ 8.1 \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$
80	"	—	"	+0.196	$\begin{cases} +0.075 \\ +0.075 \end{cases}$	$\begin{cases} 8.9 \\ 8.0 \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$
81	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ $\approx$ 0.01n NaOH = 飽和セル溶液 (15°)			+0.011	-0.060	1.2	—	Ca -0.489	—
82	Basic copper nitrate $\approx$ 0.01n NaNO_3 = 飽和セル溶液			+0.145	$\begin{cases} +0.034 \\ +0.034 \end{cases}$	$\begin{cases} 2.2 \\ 2.2 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$

—(原 報)—

第 六 表 System $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{--KNO}_3\text{--HNO}_3$

No.	Conc. of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (mol)	Conc. of KNO_3 (n)	Conc. of HNO_3 (n)	Anode π (volt)	Deposition π (volt)	Saturation current (10 ⁻⁷ A)	π of Maximum current (volt)	π of Minimum current (Volt)	Maximum current (10 ⁻⁷ A)
83	$2 \times 1.365 \times 10^{-4}$	0.1n	0.1n	+0.293	$\begin{cases} +0.056 \\ +0.058 \end{cases}$	$\begin{cases} 35.4(?) \\ 24.6(?) \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	—	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$
84	"	"	"	+0.284	$\begin{cases} +0.060 \\ +0.058 \end{cases}$	$\begin{cases} 21.2 \\ 21.2 \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	—	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$
85	"	"	0.01n	+0.266	$\begin{cases} +0.051 \\ +0.058 \end{cases}$	$\begin{cases} 28.8(?) \\ 30.5(?) \end{cases}$	$\begin{cases} -0.200 \\ -0.202 \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} 4.0 \\ 3.5 \end{cases}$
86	"	"	"	+0.331	$\begin{cases} +0.089 \\ +0.085 \end{cases}$	$\begin{cases} 31.0 \\ — \end{cases}$	$\begin{cases} -0.222 \\ — \end{cases}$	—	$\begin{cases} 8.9 \\ — \end{cases}$
87	"	"	0.001n	+0.238	$\begin{cases} +0.057 \\ +0.057 \end{cases}$	$\begin{cases} 22.6 \\ 23.5 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.165 \\ -0.186 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.412 \\ -0.412 \end{cases}$	$\begin{cases} 3.5 \\ 3.5 \end{cases}$
88	1.365×10^{-4}	—	1n	+0.312	$\begin{cases} +0.028 \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} 11.0 \\ 11.0 \end{cases}$	$\begin{cases} — \\ — \end{cases}$	—	$\begin{cases} — \\ — \end{cases}$
89	"	—	0.1n	+0.305	$\begin{cases} +0.041 \\ +0.043 \end{cases}$	$\begin{cases} 11.7 \\ 11.7 \end{cases}$	$\begin{cases} — \\ — \end{cases}$	—	$\begin{cases} — \\ — \end{cases}$
90	1.365×10^{-4}	—	0.01n	+0.394	$\begin{cases} +0.077 \\ +0.077 \end{cases}$	$\begin{cases} 20.4 \\ 20.4 \end{cases}$	$\begin{cases} — \\ — \end{cases}$	—	$\begin{cases} — \\ — \end{cases}$
91	"	—	0.001n	+0.299	$\begin{cases} +0.055 \\ +0.050 \end{cases}$	$\begin{cases} 11.7 \\ 12.4 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.230 \\ -0.230 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.454 \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} 5.7 \\ 5.7 \end{cases}$

第 七 表 System $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$

No.	Conc. of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (mol)	Anode π (volt)	Deposition π (volt)	Saturation Current (10 ⁻⁷ A)	π of Maximum Current (volt)	π of Minimum Current (volt)	Maximum Current (10 ⁻⁷ A)
92	1.365×10^{-4}	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} 17.3 \\ 18.6 \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	—	$\begin{cases} \text{Ca. } 150.5 \\ ? \end{cases}$
93	$2 \times 1.365 \times 10^{-4}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} 26.6 \\ 30.5 \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	—	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$
94	"	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	$\begin{cases} 38.9 \\ 44.3 \end{cases}$	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$	—	$\begin{cases} ? \\ ? \end{cases}$

第七表は硝酸銅の水溶液を電解せるものにて、陽極電位は測定中に變化するを以て、銅析出電位等はこれを示し得ざりき。

實驗結果の考察

本報告に於ては、前報同様硝酸銅は電極に於て Cu^+ イオンを生ぜず直ちに金屬銅を出して、銅アマルガムを作り、又水銀滴下極にては Cu^{++} イオンは可逆的に析出工程の進むものと假定す。

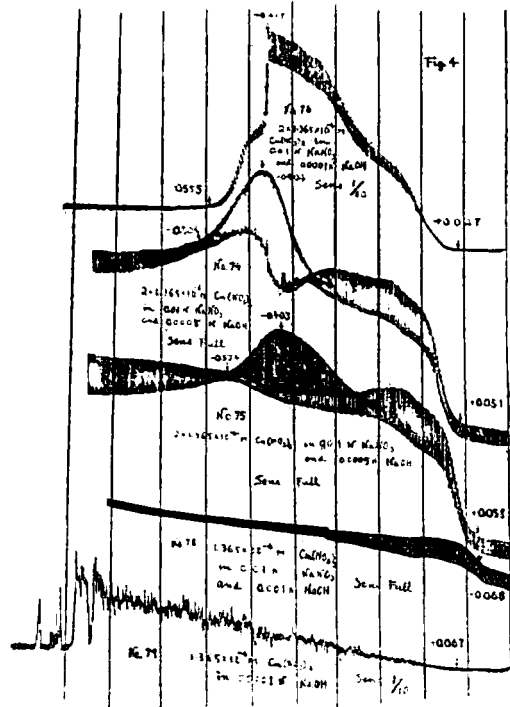
(84) (志方益三・木田裕次) ポーログラフに依る銅錯鹽の研究 (第二報)

硝酸銅錯鹽の生成に關しては G. Meijer²⁾ は $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の系に就き研究し、固體の NH_4NO_3 を $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ の飽和溶液に加ふれば、固相の硝酸銅は溶液に入る事實を認め錯鹽生成を指摘し、F. Schreinemakers³⁾ 等は同じ系に就きて新たに $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ なる double salt を發見せり。

硝酸鹽溶液中の銅の析出電位を見るに第一表以下第四表まで参照同一濃度の硝酸銅に對して、硝酸鹽濃度十倍となるに従ひ

夫々最小 6mv. より最大 17 mv. の差にて陰となる。 NaNO_3 溶液中にては相當不安定なるも、 KNO_3 , NH_4NO_3 溶液中にては大體 10—13 mv. の差にて移動せるを見る。前報にて LiNO_3 生成の際銅の析出電位に對する LiCl の影響は LiCl の濃度十倍になるに従ひ $E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cl}]^2}$ よりして理論的には 25°C に於て 0.0887 V だけ陰の方に移動することを算出せり。然して實測値と比して大體その關係を知るに足る結果を得

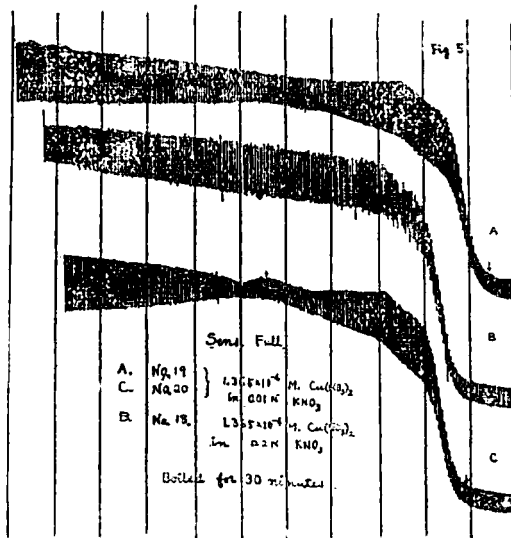
第 四 圖



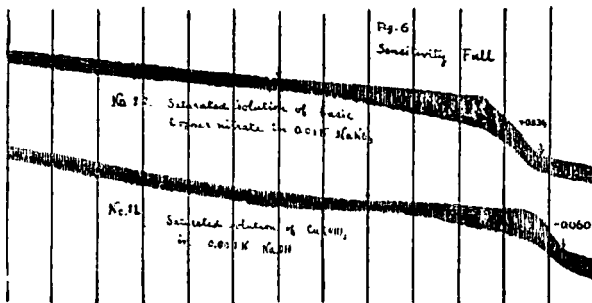
2) G. Meijer, Rec. Trav. Chem., 43, 1924.

3) F. A. H. Schreinemakers, G. Berkhoff and K. Posthumus, Rec. Trav. Chem., 34, 1924.

第五圖

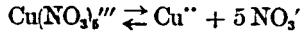
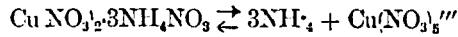


第六圖



たり。硝酸銅錯鹽が假に Schreinmakers によりて見出されし如きものとして、前報同様に NO_3^- の影響を見るに今次の如き解離をなすとするば、

—(原 報)—



CuCl_2 の時同様にして

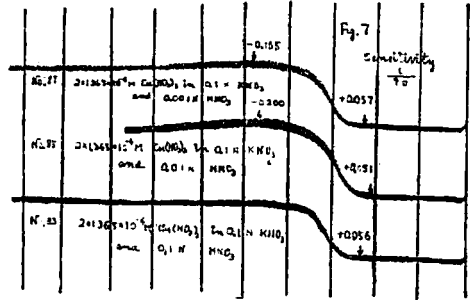
$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{NO}_3]_{\text{I}}^5}{[\text{NO}_3]_{\text{II}}^5} \text{ を得。}$$

故に銅の同量を含む場合 $[\text{NO}_3]_{\text{I}} : [\text{NO}_3]_{\text{II}} = 1 : 10$ となれば銅析出電位は 0.1475 V 負の方に移動すべきなり。然るに實測値は僅かに 10mv. 内外負の方に移動するに過ぎず。故にこの場合溶液中にては前記の如き錯鹽の生成は甚だ疑はしく寧ろ他に何等かの錯鹽の生成せるものと思惟さる。

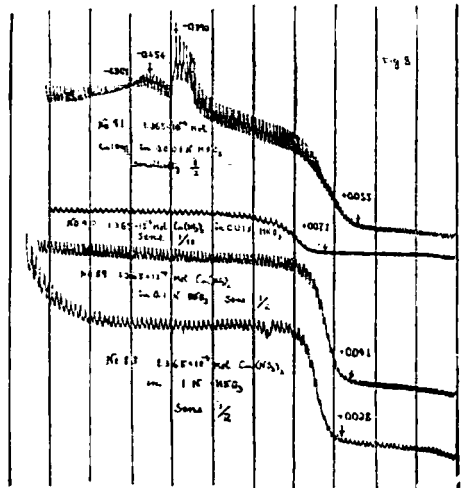
然るに第九圖に示す如く硝酸銅のみの水溶液の Polarogram に於ても極大電流を認めたるを以て、この場合にも錯鹽を考慮せざるべからず $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

の系にては $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ なるものが得られたりと云ふ。故にこの場合の錯鹽には水分子の關與せるものなるべきを暗示さる。即ち硝酸銅が加水分解によりて含水硝酸銅錯鹽を生ずるならん。

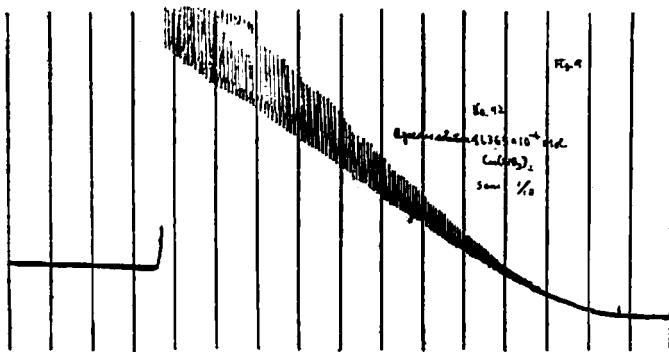
第七圖



第八圖



第 九 圖



中性硝酸鹽の添加は析出電位の移動より見て、この含水硝酸銅錯鹽の生成を増進するなるべく或は又何等か他の錯鹽を生成するならんと思はる。

次に硝酸溶液中に於ける電解の結果を考ふるに(第六表参照 0.001N 硝酸溶液中にては $+0.05$ V, 0.01 N の硝酸溶液中にては 0.077 V 而してそれより HNO_3 の増加に伴ひ益、析出電位は陰となる。これ硝酸銅の加水分解による含水錯鹽の生成が 0.001 N の場合は餘り妨げられざるに反し、0.01 N に於ては、 H^+ のために加水分解が相當抑止されて含水錯鹽生成が減少し、Free Cu^{++} イオンが増大するためなるべく尙一層の HNO_3 の濃度の増加は再び何等か異りたる錯鹽生成のために Cu^{++} イオンを減じ、析出電位が再び陰の方に移動するなるべし。第八圖に於て No. 91 は Polarogram に極大を示し他のものは示さず。これを第一圖 No. 50 及び第二圖 No. 28 と比較するに No. 91 は夫、No. 50, No. 28 とその形に於て類似せるを見る。然るに同濃度の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ が同濃度の HNO_3 溶液及び硝酸鹽溶液の中に於ける場合を見るに、第一表 No. 11, No. 12 と第六表 No. 88, 89 と比較すれば HNO_3 の方は尙陰の値を與へ

(88) (志ノ益三・木田裕次) ポーラログラフに依る銅錯鹽の研究 (第二報)

るを以て、 HNO_3 の方 KNO_3 よりもこの錯鹽をより安定ならしむ。又 No. 90 と No. 50 及び No. 16 の析出電位は夫、大體に於て一致する故同一の錯鹽生成するものならば、同一の Polarogram を與へるなるべく、第一圖及び第八圖の如く、Polarogram に於ける差異は表はれざるべし。故に此場合異りたる錯鹽の生成が察せらる。且つ同一濃度の中性鹽溶液の曲線に就きて NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 は同一の型を表はし第一圖の KNO_3 の Polarogram (No. 16) に於ける極大電流の前部の亂れは、 NaNO_3 , NH_4NO_3 の場合にも表はれ、 LiNO_3 の場合のみ明かに二つの極大 (No. 50 は明かに表はれたるものを示したるにて、初めの極大の部は往々亂雜となるを認ることを以つてしても只單純なる安定なるものに非らざるを推察せしむ。この事實は加水分解による含水錯鹽の生成を尙深く感ぜしめらる。

第六表 No. 83—87 は同一濃度の KNO_3 溶液中に於ける同一濃度の硝酸銅に對する HNO_3 の影響にして、夫、同一濃度の中性鹽溶液中に於けるよりも負なる故錯鹽は HNO_3 によりて尙多く生成さるゝを見る。而して硝酸の量の變化に對する析出電位の影響は 0.01 N HNO_3 溶液のとき No. 86 は少し陽の値を與へ、No. 85 は他と殆んど大なる差異なし。これは同様含水錯鹽の生成が抑止されるためならんも No. 85 の如き値を示すことある故、只この事實よりして不安定なる化合物なるを知るのみ。

次に alkaline 溶液中に於ける態度を觀察せん。Proust は $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ に銅を完全に沈澱せしむるには不十分なる量の NaOH を加へて、Basic copper nitrate を得たり。其他 Basic copper nitrate の生成に關しては幾多の研究あり。これらによりても愈、含水錯鹽の存在を感ぜしめらるるなり。第四圖につきて No. 76, 74, 75, 79 は夫、極大電流を示し、殊に No. 76 は第

二圖 No. 23 によく似たる Polarogram を示す。No. 76, 77 は第四表 No. 65, 66 に於けるよりも NaOH のために遙かに陰となり、且つその Polarogram の形も甚だ類似せるものあり。No. 76, 77 に於ては何等沈澱を認めざりしを以て OH' のため加水分解が進み、含水硝酸銅錯鹽の生成が増加せるを知る。又 No. 78 は銅の濃度に對して NaOH の量が遙かに大にして、明かに青色沈澱を認めたるを以て、このものは $\text{Cu}(\text{OH})_2$ なるべく、No. 81 の $\text{Cu}(\text{OH})_2$ よりの析出電位と比較して、これを確認し得べし。而して No. 74, 75 に於ては NaOH の量は銅の量に對して幾分過量にて電解の際にも極僅少の青色の混濁を認めたり。故に $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 或は寧ろ basic copper nitrate の存在を推し得るも、その析出電位及び Polarogram より見てその然らざるを知るなり。然してその Polarogram は特殊にして複雑なる極大電流を示したり。この原因は不明なるも、これによりて明かに何等かの複雑なる錯鹽の存在を認むるを得るなり。又 No. 79, 80 はその析出電位決定甚だ困難なるも、その Polarogram は No. 92 の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液の電解によるものと甚だ酷似せり。(第九圖參照)

J. Priestley 等は $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液に加熱して Basic copper nitrate を得又 A. Vogel 等は $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ と KNO_3 の混合溶液を煮沸して綠色板狀結晶を得たり。

第一表 No. 18—No. 21 は上記の如く電解液を 30 分間乃至 40 分間煮沸して、その加水分解の進行を促せり。No. 18 と殆んど同じ濃度の溶液なる No. 12 の Polarogram とは形に於て大なる差異を表はさざるも第五圖 No. 20, No. 19 と第一圖 No. 16 とはその Polarogram の趣大いに異る。而して No. 19 が Basic copper nitrate の飽和溶液の Polarogram が示す Curve に類似せるに比し、No. 20 は No. 75 が示すものに幾分近き形狀を示す。然れども No. 75 は明かに沈澱するものあるが故に basic copper nitrate

の存在は確實にして、これに依れば No. 20, No. 19 も煮沸により加水分解進みて漸次 basic copper nitrate に變するなるべし。而して No. 18 は何等變化なきは僅か30分間の煮沸にては加水分解が十分に進行せざるに反し、No. 20, No. 19 のものは容易に進行する故に後者は basic nitrate を生成するに容易なる如く想像される含水錯鹽の存在せるものと推測さる。

結 論

以上を綜合するに $\text{CuCl}_2\text{--LiCl}$ の系の錯鹽生成の場合は甚だその錯鹽が簡單にして、前述せる如く、析出電位の移動も Cl^- の量に對して理論數に近きに反し、硝酸銅錯鹽は複雑にして NO_3^- の濃度に對して理論的に移動せず。これ硝酸銅の錯鹽が加水分解によりて生ずる含水硝酸銅錯鹽なるによりてなり。かゝる含水錯鹽の生成は NaOH 或は熱の作用によりて増進さるゝは明かにして、 HNO_3 によりて抑止されることも認知さる。實驗に於て alkali 溶液の電解によりて得たる Polarogram と加熱により加水分解を促進せしめて得たる錯鹽の Polarogram のよく似たるによりても、亦中性鹽溶液の電解による Polarogram と alkali 溶液の Polarogram と一致せるに見ても、含水錯鹽の生成は認めらる。然るに酸性溶液中にては 0.01N のとき最も陽なる析出電位を與へ、それ以上の濃度の硝酸溶液中にては再び析出電位は負の方に進む。これによりて他に尙異りたる錯鹽の存在が想像さる。

尙かゝる含水錯鹽は加水分解によりて生成するものなる故、その態度が單純なる可逆作用に非らざるを推察するに難からず。この故に往々析出電位が不安定なる値を示せるなるべし。

以上の如くポーラログラフに依る研究法にては單に推察を下し得たるに過ぎず。尙確認を得るためには分光化學的研究法其の他に依らざる可らざるを感ずるなり。