

硝酸イオン及び亜硝酸イオンのポーラログラフイー

(昭和27年8月11日受理)

難波 桂芳・山下 忠孝

(東京大学工学部火薬学教室)

I 緒 言

滴下水銀電極を用いて電解を行い、電解電流電圧曲線を自記するポーラログラフは1924年にチエツコにおいて J. Heyrovsky 及び志方益三両氏によつて発明せられ¹⁾、爾後その多くの利點のため無機有機の両方面にわたりひろく用いられて来たが、特にここ数年間の進歩は目ざましいものがある。ポーラログラフは酸化還元反応(主に還元反応)を利用するのであるから火薬類の如く酸化水準の高いもの研究には利用無値が多いと思われる。ポーラログラフを火薬化学に応用するため先づ硝酸イオン及び亜硝酸イオンについて実験した。

硝酸イオン及び亜硝酸イオンについてはポーラログラフ発達の初期 Tokunaka 氏等²⁾³⁾ がチエツコで行つた研究以後その性質が特殊のため行われていなかつたが今次大戦中独⁴⁾、米⁵⁾⁷⁾、ソ⁶⁾その他⁸⁾で実用上及び理論上の興味からいくつかの研究が行われた。我国では戦時中軍においていくらか研究されたが発表されるに至らず、戦後実用上の見地から旭化成延岡工場で峰川三郎氏が硝酸イオンについて、三菱長崎造船所で厚川麻須美氏が亜硝酸イオンについて研究されている。

我々は硝酸イオン及び亜硝酸イオンについて実験を行つたが理論的には未だ不明の點多くこれが解決には尙日時を要するのでここでは先づこの方法を分析に

用することに關聯して行つた実験結果を報告することとせらる。

II 硝酸イオンのポーラログラフイー

1. 各種支持電解液での電解還元

ポーラログラフによる電解還元は普通電解還元され難い(すなわち、電解液還元電位の値の大きい)支持電解液中でそれよりも還元され易いものの電解を行うのであるからまづ支持電解液を選定する必要がある。通常最もひろく用いられている電解液は LiCl の如き塩化アルカリで又還元され難いものに対しては $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ の如きテトラアンモニウム塩が用いられる。しかるに厄介なことに硝酸イオンの場合にはこれ等を用いたのでは明確な還元波が示されない。このことは Tokunaka²⁾³⁾ 氏等によつて見出され、氏等は LaCl_3 を用いて良好な結果を得た。最近 Kolthoff 氏等⁹⁾ は塩化アルカリを使用しても UO_2^{++} が存在すると硝酸イオンの明確な還元波が得られることを認めている。 LaCl_3 も UO_2^{++} 塩もともに入手困難であるが幸いネオジウムの硝酸及び炭酸塩を入手したので NdCl_3 については実験を行うことが出来た。

各種の電解液を用いて KNO_3 水溶液のポーラログラムをとつた結果は表1の如くで参考のため Tokunaka 氏等²⁾ の結果も併記する。

表1. 各種電解液に於ける硝酸イオンの還元電位 (KNO_3 , 温度 15-20°, 1N 甘汞電極基準)

電解液	電解液還元電位	感度	硝酸イオンの濃度	還元電位	岡左(Tokunaka)
M/10 LiCl	-2.3v	1/50	2.0×10^{-4} Mol/L	-2.16v	(-2.17v)
M/10 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	-2.6	"	"	-2.13	(-2.15)
2M/10 NH_4Cl	-2.0	"	"	-1.85	
M/10 MgCl_2	-2.2	"	"	-1.93	(-1.74)
M/10 CaCl_2	-2.2	"	"	-1.93	(-1.78)
M/10 SrCl_2					(-1.79)
M/10 NdCl_3	-1.9	1/100	3.3×10^{-4}	-1.60	
M/10 LaCl_3					(-1.22)
M/10 CeCl_3					(-1.23)

NdCl_3 を除き他のものはすべて明確な還元波を示さない。例えば NH_4Cl のみでは図1の1の如き曲線が得られるが、これに硝酸イオンが加わると2の如く還元電位は(+)の方に移るが拡散電流は得られない。

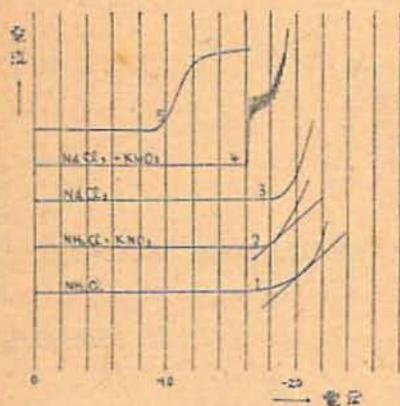


図 1

通常還元電位を示すのに半波電位を求めこれが物質により一定なることを利用するのであるが、この場合にはそれを求めることが出来ぬので45°の切線をひいた換点を還元電位として表している。普通の還元波は5の如く指数函数的に増加する波であるが、 NdCl_3 の場合には4の如く折出電位で急激に上昇する還元波となる。これは LaCl_3 の場合でも同様で硝酸イオン及び亜硝酸イオンに特有の現象である。このため硝酸イオンの場合には後に示す如く還元電位が濃度により少し変化し、又時にはバラツクことがある。Koltzoff⁽⁹⁾氏等に従いポーログラフのドラムを逆回転して見ると正規の場合よりも(+)側に還元電位が示される。回転速度を変えても一定な電位が示されるかどうかは調べておらぬが、この現象はポーログラフを硝酸イオンの定性に利用する上の大なる欠点である。

尚硝酸イオンの波は場合によつては二段波となる。この二段目の波が何を示すかは面白い問題であるが未だ検討しておらぬ。

我々が得た還元電位の値を Toknoka 氏等の値と比較すると MgCl_2 及び CaCl_2 の場合は可成り異つている。これが何に原因するかは不明であるが、これ等の場合にも条件によつては拡散電流が得られるので極めて純粋な MgCl_2 , CaCl_2 等を使用出来、電解液の濃度を変えることが出来ればこれ等によることも可能であろう。

2. 塩化ネオジウムを支持電解液とした場合の硝酸イオンの濃度と波高との関係

$\text{N}/10 \text{NdCl}_3$ を支持電解液とした場合の濃度と波高

及び、還元半波電位との関係を KNO_3 及び NH_4NO_3 について求め図2に示した。(濃度 15-20°, 検流計感度 $1/200$)

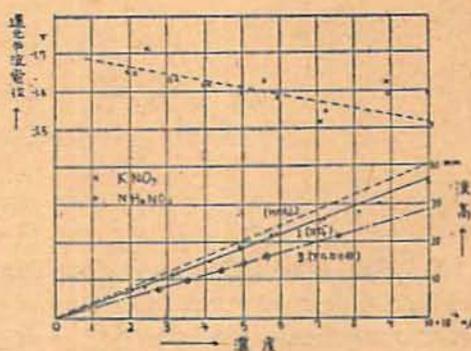


図 2

濃度と波高との間には直線関係がある。波高を $y \text{mm}$ イオンの濃度を $x \times 10^{-4} \text{M/L}$ とすれば

$$y = 3.71 \times x \quad (1)$$

が成立つ、適当な濃度範囲は KNO_3 では $1 \sim 10 \times 10^{-4} \text{M/L}$, NH_4NO_3 では $1 \sim 6 \times 10^{-4} \text{M/L}$ である。

濃度が大になると直線からずこしはづれてくる。この現象をとらえてこの波は硝酸イオンの還元を示しているものでないという説が Meites⁽¹⁰⁾ によつて提出された。

濃度と還元半波電位との関係をみると可成りのバラツキがあるが濃度が大になると電位が(+)側に移る傾向が示されている、このことも硝酸のポーログラフによる還元について疑問をなげかけている。

3. 温度の影響

温度が上ると波高が大になるのは普通認められることであるがその程度が小さくあつて平均温度係数が 1°C について 1.5% 程度であるならば特に考慮する必要はないとされている。⁽¹¹⁾ 今の場合これがどの程度であるかを KNO_3 について濃度 $6.6 \times 10^{-4} \text{N/L}$, 感度 $1/200$ で調べた。その結果は図3に示す如くである。

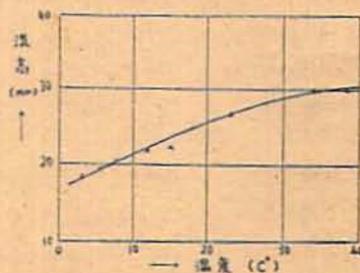


図 3

これから $10\sim 30^\circ$ の平均温度係数を計算すると 1° について 1.6% である。従つてこの還元は拡散により支配されると考えて差支えないであろう。しかるに最近 Meites¹⁰⁾ が硝酸イオンについて行つたクーロメトリーの結果を見ると LiCl については $16.5\sim 28.5^\circ$ で 1° について実に 25% 、又 CeCl_3 では $17.0\sim 37.5^\circ$ で 2.2% となつている。そこで Meites は従来硝酸イオンのポーラログラフによる還元波と考えられていた波は硝酸イオンの拡散波ではなく、硝酸イオンの存在による水素イオン又は水の接触還元波だということを発表した。 LiCl の場合我々は拡散波を得ることが出来なかつたので疑問をいだいているが硝酸イオンの還元がこの様に電解液のイオンの影響でその性質を異にするものであるかどうか、又イオンの如何に拘らずすべて拡散還元か接触還元であるかどうかについては温度の問題以外についても尙検討を要すると思われる。

4. 酸、アルカリの影響

NdCl_3 を用いた以上すべての結果は中性の場合すなわち厳密には NdCl_3 の加水分解のためわずかに酸性になつた場合であつたがこれを更に酸性にしてみると水素イオンの波が表われる。例として HNO_3 をとつた場合の濃度と波高との関係を図示すると図2の2の如く直線的関係が得られるが、水素イオンに相当するだけ波高が大になつている。

逆にアルカリ性になると波高は低下し波の形は通常の場合の如き指数函数的の形となる。 $N/10 \text{NdCl}_3$ 1容に対して $N/10 \text{NaOH}$ を $1/4\sim 1$ 容加えた場合の濃度と波高との関係は図2の3の如くである。この場合にはアルカリの量が非常に多いのでこの様に波高の低下が著しかつたからその中間の模様をみるため HNO_3 についてそれを NaOH で中和 (メチルレッドに対して) し、更に NaOH を増加して行つて $\text{HNO}_3:\text{NaOH}$ の比と波高との関係を見た。その結果は図4の如くであつた。

中和点附近には低下の認められない部分があるが、その後は急激に低下する。しかし $\text{HNO}_3:\text{NaOH}$ が $1:2$ 以上になると波形が通常の場合の如く寝てきて波高の低下が少くなる。図2-3の直線はこの場所に対応する。

この様に硝酸イオンの波は酸性からアルカリ性になるに従つて可成り波高の変化があるので指示薬を使用して中和し中性附近で行うとか、緩衝液を用いて水素イオン濃度を規定して行う必要がある。普通の無機塩ではかかる処置を必要としないのでこれも硝酸イオン

の特異性の一つである。

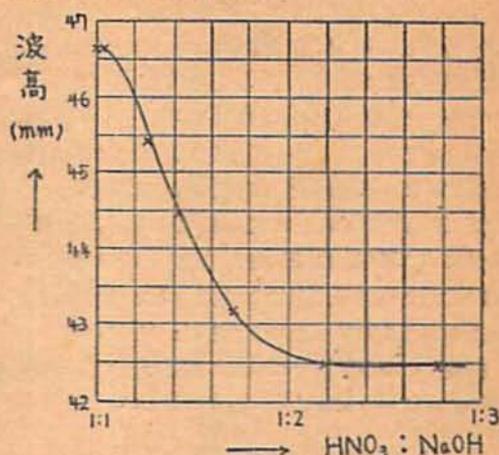


図 4

5. 共存イオンの影響

硝酸イオンの還元が支持電解液の種類により著しく様子を異にすることは、共存イオンの影響の重要なことを示している。

Zn の如き硝酸イオン以前で還元されるイオンが存在すると硝酸イオンの波高は著しく減るといわれている。¹¹⁾ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 等について行つた所、金属イオンの波高と硝酸イオンの波高との比は Pb では $1:7$ 、Zn では $1:8$ 、Ni では $1:10$ であつて Ba では極大波が表れた。硝酸イオンの還元が従来考えられている様に後述(3)式か(5)式に従うものとすればこれ等2個のイオンの場合には $1:4$ か $1:2.5$ になるべきであるのでいづれの場合にも硝酸イオンの波高は著しく減じている。

Kolthoff氏等¹²⁾ が硝酸イオンの定量に用いた UO_2^{++} の影響を見るため $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ を NdCl_3 に加えて実

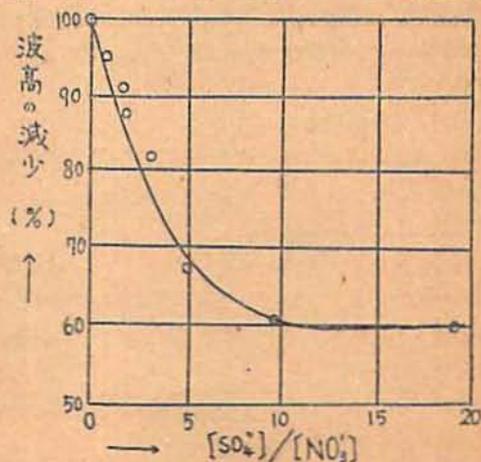


図 5

験を行つたが波の形は通常の様になり波高は著しく高くなつた。この場合には NdCl_3 を使用せず LiCl だけを使用しても HCl で酸性にすれば硝酸イオンの還元波が得られる。

硝酸イオンと構造の類似している陰イオンの影響をみるため硫酸イオンの影響をみた。これは Sinyakova 氏等⁹⁾ により波高が大いに減じつゝには硝酸の波が消えてしまうといわれているものである。 KNO_3 $3.96 \times 10^{-4} \text{ M/L}$ に Na_2SO_4 を加えその場合の、 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ と波高の減少割合との関係を図示したものが図5で著しく減少することがわかる。

硝酸イオンの存在でこの様に波高が低くなるので混合酸の分析に利用することは非常に難しい。

II 亜硝酸イオンのポーラログラフ

1. 濃度と波高との関係

亜硝酸イオンも通例用いられる塩化アルカリやテトラアンモニウム塩を支持電解液としたのでは、明確な還元波は得られないが NdCl_3 を支持電解液とすれば半波電位約 -1.5v (濃度 $5 \times 10^{-4} \text{ M/L}$) の還元波を得る。Toknoka 氏²⁾ は硝酸イオンも亜硝酸イオンもともに -1.2v の還元電位をもつといわれているが我々の結果は硝酸イオンの方は大約 -1.6v でわづか異なる。両者の混合物では合して一つの波となるのでそのままでは分析不能である。

$\text{N}/10 \text{ NdCl}_3$ を支持電解液として NaNO_2 について求めた濃度と波高との関係は図6に示す如くであつて硝酸イオンの場合と同様

$$y = 2.45 \times x \quad (2)$$

で表わされる直線関係がある。濃度範囲は $1 \sim 10 \times 10^{-4} \text{ M/L}$ 、温度 $15 \sim 20^\circ$ 感度 $1/\mu\text{m}$ である。

尚濃度と半波電位との関係も図示したが同様濃度が大きになると (+) の方へ電位が移る傾向がある。

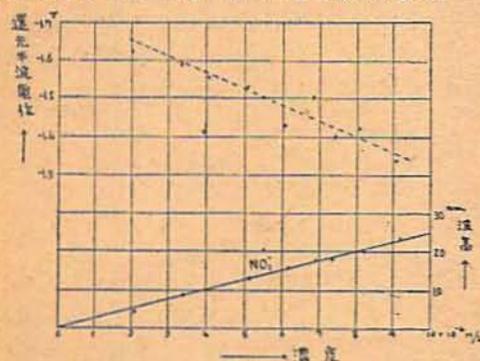


図 6

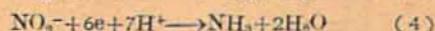
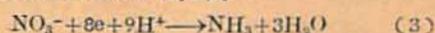
同一条件で硝酸イオン及び亜硝酸イオンについて

$$y = 3.71 \times x \quad (1)$$

$$\text{及び } y = 2.45 \times x \quad (2)$$

を得たが、この両式の係数の比をとると $3.71/2.45 = 1.51$ となる。

これは Toknoka²⁾ 氏の式



にも Keilin¹⁰⁾ 氏の式



にもあわぬ。前者では $8/5 = 1.33$ 後者では $5/3 = 1.67$ となる。両者の中間のヒドロキソラミンにまで還元される式を考えるとよく一致する。 $6/4 = 1.50$



この様に実験条件により異なる結果の得られることは還元生成物をつかまえて調べないとほつきりしたことはわからぬが硝酸イオン及び亜硝酸イオンの還元について疑問を投げかける点の一つである。

2. 硝酸イオンと亜硝酸イオンとの混合物

硝酸イオンと亜硝酸イオンとの混合物ではその各々の波高を算術平均した波高が得られる。(図7)

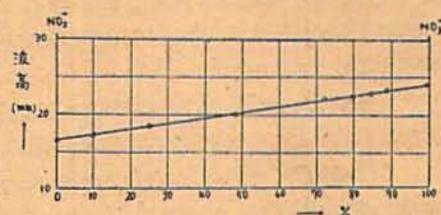


図 7

この波高の差はごくわづかだけであるので混合物の分析には利用出来ない。それ故混合物の分析には他の方法により、いづれか一方を求める必要がある。

3. 酸性にした場合の亜硝酸イオンのポーラログラフ

亜硝酸イオンはこれに HCl を加えて酸性にすると亜硝酸を遊離し、次いでこれが分解されて NO を生ずる。



この NO の波がポーラログラムに現れるといふことをふるく Heyrovsky 及び Nejedly 両氏¹¹⁾ が認め、その還元電位は酸性溶液で -0.77v であると述べた。又 Riccoboni 氏等¹²⁾ は酸性又はアルカリ性において -0.5v の半波電位を興えると述べている。この波を得るには HCl をどれだけ加える必要があるかについ

では不明であるので HCl の量を変えて実験を行った。(図 8) 亜硝酸の分解生成によると考えられるこの半波電位は -1.16v の所に現れた。

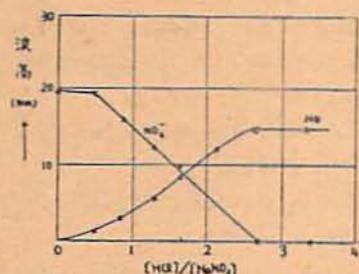


図 8

この結果をみると HCl の濃度は亜硝酸イオンの 3 倍以上とするを要する。

酸性にして所謂 NO の波をとる場合にはことさら NdCl_3 を使用する必要はないのであるが混合物の定量では硝酸イオンの波も求めなくてはならぬので N/10 NdCl_3 中で NaNO_2 に HCl を加えてポーラログラムをとった。

亜硝酸イオンの濃度とこの波の波高との関係を求めるとやはり直線関係が成立し、亜硝酸イオンの濃度 $1 \sim 5 \times 10^{-4} \text{M/L}$ で

$$y = 1.90 \times x \quad (10)$$

となる。但しこの場合には図 9 ③に示す如き波形であるので波高のとり方が難しい。

尙この方法を用いるにあたって注意を要するのは通常ポーラログラムをとる前には N_2 ガスか H_2 ガスを通じて溶存した酸素を除くのであるが、この NO の波と称せられるものは N_2 ガスを通ずると段々に減少することである。その模様は図 9 に示す如くである。

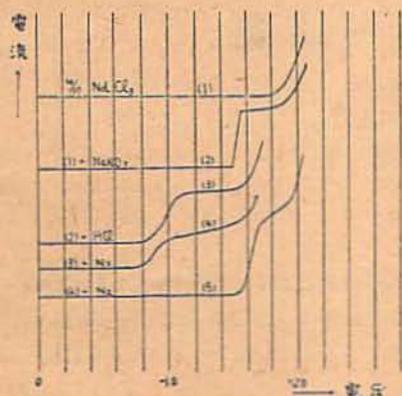


図 9

N/10 NdCl_3 ①中に NaNO_2 を加えて生ずる NO_2^-

の波②は HCl を加えると消滅して所謂 NO の波③が生ずる。この波は N_2 ガスを通ずると段々と減少④してついには現れなくなる⑤。 -1.6v の所に現れる波は H^+ の波である。HCl の量が少いときは図の如く Nd の析出波が現れるが HCl の量が多いと H^+ の波が現れるだけである。

N_2 の通過時間を変えて所謂 NO の波の波高の変化を求めた実験の結果は図 10 の如くであった。

(亜硝酸イオンの濃度は $6.5 \times 10^{-4} \text{M/L}$, N_2 は 85 cc/分)

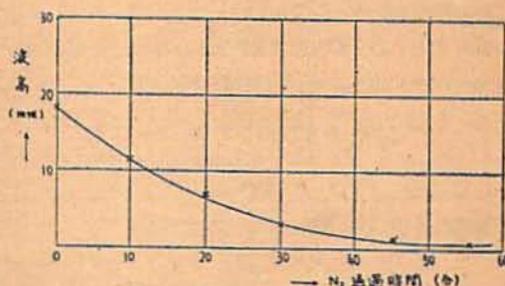


図 10

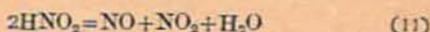
この場合約 1 時間 N_2 を通ずると殆ど波が消えてしまった。それ故この波を求める場合には予め N_2 ガスを通じて酸素を除いておいた HCl と亜硝酸塩とを加えあわせてだちにポーラログラムをとる必要がある。

液中に Na_2SO_4 を混じておけば酸素の波は出ない。 Na_2SO_4 の量を変えて酸素波の消滅の状況をみた所、 $3 \times 10^{-3} \text{M/L}$ 以上にする必要があつた。これだけ加えると前述した硝酸イオンの場合と同様に SO_4^{2-} の影響が現れて波高は可成り低下するので実用にならない。

亜硝酸イオンに HCl を加えて得られる波は Heyrovsky 氏等¹²⁾ により



に従う NO の波だといわれた。しかし NdCl_3 を加えた場合には HNO_3 の波も得られるはずであるので N_2 ガスを長時間通ずると消滅してしまふことはおかしい。これは次式の如くガス体だけになつていないであろうか。



結 語

硝酸イオン及び亜硝酸イオンはポーラログラフを火薬化学へ応用する上に極めて重要なものであるが以上述べた如くかなり複雑な様子を示し理論的に興味ある問題を多く含んでいる。

実際上も実験条件を厳密に規定する必要がおこるの

で尙多くの研究を要する。支持電解液として NdCl_3 を使用し温度を規定してほぼ中性に行えば定量に利用し得るが共存イオンの影響が顕著であるためそれを考慮せねばならぬことは実用上大なる欠点である。

終りに臨み種々御助力をいただいた京都大学農芸化学教室館教授、東京大学工業分析化学教室鈴木求氏、旭硝子株式会社研究所植村四郎氏に心から御礼申し上げます。

文 献

- 1) T. Heyrovsky, M. Shikata: *Rec. trav. chim.* 46, 495(1925)
- 2) M. Toknoka: *Collection des travaux chimiques de Tchécoslovaquie* 4, 444(1932)
- 3) M. Toknoka, T. Ruzicka: *Ibid* 6, 339(1934)
- 4) L. Holleck: *Z. Elektrochem.* 49, 400(1943)
- 5) I. M. Kolthoff, W. E. Harris, G. Matsuyama: *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1782(1944)
- 6) B. Keilin, T. W. Otvos: *J. Am. Chem. Soc.* 68, 2665(1946)
- 7) J. I. Lingane, Davis 未発表 (Kolthoff, Lingane: *Polarography* p. 315(1946)
- 8) S. I. Sinyakova, G. G. Karanovich: *C. A.* 44, 9306b(1950)
- 9) G. Cinquina: *Chimica (Milano)*, 3, 363(1948), *C.A.* 43, 4149e(1949)
- 10) L. Meites: *J. Am. Chem. Soc.* 73, 4115(1951)
- 11) O. H. Müller: *Polarography (Physical Methods of Organic Chemistry, Part I)* 1816(1949)
- 12) T. Heyrovsky, V. Nejedly: *Collection* 3, 126(1931)
- 13) L. Riccoboni, P. Lanza: *C.A.* 44, 3378e(1950)

The polarography of Nitrate and Nitrite Ions

By K. Namba and T. Yamashita

The polarography of nitrate and nitrite to apply to explosives was studied. Both half-wave potentials are identical about -1.5V in NdCl_3 but depend on the kind of electrolytes, the concentrations of electrolyte and of nitrate and nitrite. In the NdCl_3 electrolyte, the heights of wave are both proportional to the concentrations.

The temperature-coefficient of nitrate is about 1.5% per degree. In alkaline electrolyte, the height of wave of nitrate decreases greatly, but in acidic, it increases, probably because of H^+ ion. And also in the presence of SO_4^{2-} and SO_3^{2-} it decreases.

Nitrite, in acidic electrolyte, decomposes to produce NO , the half-wave potential being -1.16V , and also its height of wave is proportional to the concentrations. Hence in the mixture of nitrate and nitrite, in this way they are able to analyze quantitatively.

残留薬に対する一考察

(昭和27年8月15日受理)

太 原 正 ・ 坂 本 勝 一

(旭化成延岡工場)

発破現場に於て硝安爆薬の様な粉体爆薬が残留薬を生じ易いことはよく知られた現象である。これが爆薬自体の本質的なものであるか、或は二次的原因によるものであるかは明かでない様である。

爆薬自体の本質的な原因は爆薬の本性から来るところの爆轟の減衰乃至は爆速の安定性という問題であり

もう一つは爆轟波面の前面にある未分解の爆薬部分へ及ばず爆発圧による圧縮が爆轟反応に先行し反応の開始を困難にするために起るとされてある所謂死圧の問題である。

二次的原因は薬の吸湿、固化、変質、薬径の大小、装填密度の大小、装填法の巧拙等が考えられる。我々