

ノ ー ト

水銀電極における硝酸イオンの電極還元反応に
及ぼす種々の金属イオンの触媒効果小川 信明^{®*}, 横井 邦彦^{**}, 池田 重良^{***}

(1994 年 6 月 20 日受付)

(1994 年 8 月 31 日審査終了)

1 緒 言

硝酸イオンの還元反応については, 例えば, 環境科学的な立場から, 酸性雨発生の原因物質としてのメカニズムの考察¹⁾, 又自然界の窒素サイクル中の一物質としての役割, 更には, 生体内での窒素循環機構解明という立場から, ニトロゲナーゼなどの酵素反応の研究に関連する²⁾等, 種々の分野で興味を持たれてきている。

一方, 硝酸は, 化学分析のための試料の前処理等に広く用いられてきており, その場合, 酸性水溶液中では, 硝酸イオンは極めて強い酸化力を有しているが, 中性や塩基性溶液中では, ほとんど酸化力を示さないことがよく知られている。同様な現象が, 水銀電極を用いたポルタンメトリーでも観測されているが, その詳細は極めて複雑である^{3)~11)}。すなわち, 酸性溶液中では電極材料の水銀自身が酸化されるほどであるが, 通常的支持電解質, 例えば, NaCl, KCl, NaClO₄ などの溶液中では, NO₃⁻ の還元波は観測されない。又, LiCl, LiClO₄ などの溶液中では, -2.0 V *vs.* SHE (標準水素電極) 付近でようやく還元波が見られることより, 中性付近の水溶液中では, NO₃⁻ は極めて還元されにくいと考えられてきた。しかし, これらの溶液に高原子価の金属 (アルカリ土類金属⁴⁾, ランタノイド⁷⁾, アルミニウム⁸⁾, ジルコニウム³⁾など) イオンを共存させると, 金属イオン自身は還元波を示さない電位領域において, NO₃⁻ の還元波が観測され, その電位は金属イオンの原子価が増加するとともに正側へ移行する。著者らの知るかぎり,

硝酸イオンが最も正側で還元されるのはジルコニウム (IV) を添加した場合で, その電位は LiCl だけの場合に比べて 1.3~1.5 V も正側で還元されることになり, その分だけ硝酸イオンの酸化力が増大したと言える。

著者らは, これらの系について, 硝酸イオンの酸化力の発現機構の解明という観点から, NO₃⁻ の還元反応における金属イオンの役割^{3)~5)}や, 溶媒の役割⁶⁾などについて検討を重ねてきた。その結果, 金属イオンは硝酸イオンに対して, 電極近傍で電子移動の仲介役として, 並びに金属イオン自らの加水分解によるプロトン供給体として作用している ($M + mH_2O \rightleftharpoons M(OH^-)_m + mH^+$ M: 金属イオンを示す) ことを明らかにした。又, 溶媒 (水) もこのプロトン供給反応を助ける役割を担っていることも明確となった。

一方, これらの金属イオンとは別に, ウラン¹²⁾やモリブデン¹³⁾などのいわゆる接触波を示す一連の金属イオン (金属イオン自身が電極で還元され, その還元生成物によって硝酸イオンが還元されるいわゆるメディエーターとして働くもの) が, よく知られているが, お互いの関連についてはほとんど論じられてこなかった。又, これら二つのグループの電極反応は, 硝酸イオン及び金属イオンの高感度分析に用いることが提案されてきた³⁾⁸⁾¹²⁾¹³⁾。そして, いずれの場合も金属イオンは触媒としての効果を持つと考えられるが, 本論文では, 従来別々に論じられてきたこれら 2 種の触媒効果を示す金属イオンを, 今回初めて周期表上で分類し, 硝酸イオンの還元反応機構と, これら 2 グループの金属イオンの化学的性質との関係を検討した。

2 実 験

本論文で取り上げる系については, すべて, 電極材料として水銀が用いられている。主に, 滴下水銀電極

* 秋田大学教育学部: 010 秋田県秋田市手形学園町 1-1

** 大阪教育大学教育学部: 582 大阪府柏原市旭ヶ丘 4-698-1

*** 龍谷大学理工学部: 520-21 滋賀県大津市瀬田大江町横谷 1-5

(DME) を用いているが、一部、つり下げ水銀滴電極 (HMDE) を用いたものも含まれている。実験装置や測定方法については、既に既報で報告を行った^{3)~6)}。

3 結果と考察

硝酸イオンの水銀電極上での還元反応に関与する金属イオンを、二つに大別して、金属イオンの性質と反応機構との関係を考えてみる。Fig. 1 の周期表中に大別した。つまり、A グループ (金属イオン自身が還元される電位よりも正側の電位で硝酸イオンが還元される) には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタノイド金属 (Yb は B グループ)、ジルコニウム、ハフニウムなどが分類され、B グループ (金属イオン自身の還元に伴って硝酸イオンが還元される) には、モリブデン、ウラン、バナジウムなどが分類される。A グループの金属元素の化学的性質の特徴の一つは、中性からアルカリ性溶液中で、加水分解して重合することである。例えば、ジルコニウムは酸素酸の形 (ZrO^{2+}) で存在するのではなく、1~2 M 塩酸溶液中でも加水分解反応 $4\text{Zr}^{4+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zr}_4(\text{OH})_8]^{8+} + 8\text{H}^+$ により金属原子間が水

酸基で架橋されている重合体で存在することが知られている¹⁹⁾。一方、B グループの金属元素は、重合する際に酸素原子で架橋された重合体を作ることが知られている。例えば、B グループに属するモリブデンでは、単量体 MoO_4^{2-} やこれの重合反応 $7\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$ で生成する七量体をはじめ種々の酸素酸が知られている²⁰⁾。このように一般的な化学的性質は、酸素酸を形成しにくく、加水分解重合しやすい A グループと、酸素酸を形成しやすく、酸素酸重合しやすい B グループに分類できることが分かった。更には、著者らが以前行った硝酸イオンの還元電位 $\{E(\text{NO}_3^-)\}$ と共存する金属イオン自身の標準電極電位 $\{E(\text{M})\}$ のプロット³⁾ を B グループにも拡張したところ、A グループとは別の直線 (傾きは 0.94) を形成することが分かった (Fig. 2)。なお、B グループの $E(\text{NO}_3^-)$ の値には、ポーラログラフ法における接触波を示す波の半波電位を用いた。但し、イッテルビウムについては、B グループに分類されるものの、A グループに属する波も観測されており²¹⁾、このプロットでは A グループの直線の近くにある。又、 $E(\text{M})$ として中性又はアルカ

The periodic table of the elements

	1	2	3a	4a	5a	6a	7a			1a	2a	3	4	5	6	7		
1	1a) H																2 He	
2	Li	Be																
3	11a) Na	Mg																
4	19a) K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	A															

L	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Fig. 1 Classification of the elements on the periodic table for the polarographic reduction of nitrate ion.

(Group A) refs. 3~8; (Group B) refs. 12~15. (a) no reduction wave of nitrate ion; (H, Na, K) our results; (b) ill-defined wave, ref. 11; (c) Ti(IV)/Ti(III) and W(VI)/W(V) catalyze the reduction of chlorate or perchlorate ion, ref. 16, 17; (d) Fe(II)/Fe(0) in KCl catalyzes the reduction of nitrate after $\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + 6\text{OH}^-$; ref. 18.

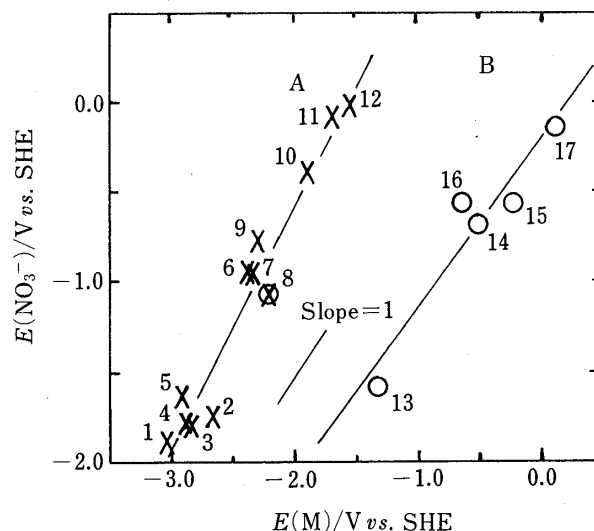


Fig. 2 Relationship between the reduction potential $\{E(\text{NO}_3^-)\}$ of nitrate ion in the presence of metal ion and that $\{E(\text{M})\}$ of metal ion to metal

(1) Li(I); (2) Mg(II); (3) Ca(II); (4) Sr(II); (5) Ba(II); (6) La(III); (7) Ce(III); (8) Yb(III); (9) Al(III); (10) Th(IV); (11) Hf(IV); (12) Zr(IV); (13) Cr(III); (14) U(IV); (15) V(III); (16) Nb(V); (17) Mo(VI). $E(\text{NO}_3^-)$ data from: (1)~(5), (10)~(12) refs. 3~6; (6), (7), ref. 7; (8), ref. 21; (9), ref. 8; (14), ref. 12; (15), ref. 14; (16) ref. 15; (17), ref. 13. $E(\text{M})$ data from ref. 22

り性溶液中の値を用いたが、B グループの場合、U だけは、 U^{4+}/U^{3+} の電位の値を用いており、これは、U (IV)/U(0) の値が知られていない²²⁾ためである。

重合体を形成する際の特徴と、硝酸イオンの還元反応に及ぼす触媒としての作用の仕方の特徴が同一のグループとして認識できることは興味深い。又、これらのグループでともに、 NO_3^- の還元で水酸基を持つ化学種が重要な働きをしていることが考えられる。その理由は、A グループにおいては、①硝酸イオンの還元反応に、金属イオンが加水分解によってプロトンを供給する役割以外に、電極近傍でのこの加水分解により電極に水酸化物のフィルムを形成し、この膜が電極反応に重要な役割をしているものと考えられる⁹⁾こと（このことは、アルカリ土類金属⁵⁾及びジルコニウムやハフニウム³⁾⁵⁾¹⁰⁾、ランタノイド⁷⁾などで指摘されている）、②金属イオン共存下の硝酸イオンの還元電位とこれらの金属イオンの第一加水分解定数の間に直線関係があること⁴⁾、③Fig. 2 のプロットにアルミニウム⁸⁾を加えると、 $Al^{3+}/Al(0)$ よりも $Al(OH)_3/Al(0)$ のほうがプロットに載ること、などである。B グループの場合にも④イッテルビウムにおいては、 $Yb(III)/Yb(II)$ の電位で、ランタノイドでは珍しく B グループとしての接触波が観測され、 $Yb(OH)_3$ の膜を形成させた HMDE を電極に用いると、A グループの性質を示す波が観測される²¹⁾こと、⑤Fig. 2 のプロットで、 $E(M)$ として酸性溶液中の電位を用いるとプロットがばらばらになるが、アルカリ性溶液中の場合の電位を用いるとプロットが直線の近くにくることから、 $-OH$ が重要ではないかと示唆されること、⑥モリブデンにおいて活性化化学種が $[MoO(OH)]^{2+}$ であるとされている²³⁾こと、等の報告がなされているからである。このことをより詳細に検討するためには電極近傍の化学種の構造を確定していくことが必要となろう。

文 献

1) 原 宏: ぶんせき, **1992**, 612.

- 2) 田中晃二, 田中敏夫: 化学, **42**, 296 (1987).
- 3) N. Ogawa, H. Kodaiku, S. Ikeda: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **208**, 117 (1986).
- 4) N. Ogawa, S. Ikeda: *Anal. Sci.*, **7**, 1681 (1991).
- 5) N. Ogawa, K. Yokoi, I. Watanabe, S. Ikeda: *Denki Kagaku*, **60**, 26 (1992).
- 6) N. Ogawa, R. Kikuchi, A. Nakamura, H. Aizawa, S. Ikeda: *Anal. Sci.*, **9**, 847 (1993).
- 7) 中田隆二, 河村隆義, 坂下晶子, 黒川 一: 日化 (*Nippon Kagaku Kaishi*), **1993**, 586.
- 8) M. E. Hall, C. T. Skoumbourdis: *Anal. Chem.*, **38**, 64 (1966).
- 9) J. A. Cox, A. Brajter: *Electrochim. Acta*, **24**, 517 (1979).
- 10) Z. Ch. Grabowski: "Soviet Electrochemistry" (from Proceedings of 4th Conference of Electrochemistry), Vol. 1, p.261 (1961), (Consulting Bureau); A. N. Frumkin, N. Nikolava-Fedorovich: "Progress in Polarography", Edited by P. Zuman, I. M. Kolthoff, p. 225, 1962, (Interscience, New York).
- 11) L. Holleck: *Z. Elektrochem.*, **49**, 400 (1943).
- 12) I. M. Kolthoff, W. E. Harris, G. Matsuyama: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1782 (1944); W. E. Harris, I. M. Kolthoff: *ibid.*, **67**, 1484 (1945).
- 13) I. M. Kolthoff, I. Hodara: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **4**, 369 (1962); K. Yokoi, T. Ozeki, I. Watanabe, S. Ikeda: *ibid.*, **132**, 191 (1982) and references therein.
- 14) 田中一好, 谷口雅哉, 佐藤 亮: *Rev. Polarogr. (Kyoto)*, **38**, 31 (1992).
- 15) R. E. Elson: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4193 (1953).
- 16) H. A. Laitinen, W. A. Ziegler: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3045 (1953).
- 17) D. E. Smith: *Anal. Chem.*, **35**, 610 (1963).
- 18) A. Saito, S. Himeno: *Chem. Lett.*, **1975**, 1001.
- 19) 小川信明, 阪根英人, 宮永崇史, 松林信行, 池田重良: 分析化学, **35**, 785 (1986).
- 20) K. Murata, S. Ikeda: *Spectrochim. Acta*, **39A**, 787 (1983).
- 21) S. W. Boese, V. S. Archer: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **138**, 273 (1982).
- 22) A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (ed.): "Standard Potentials in Aqueous Solution", (1985), (Marcel Dekker, Inc., New York).
- 23) M. T. Paffett, F. C. Anson: *Inorg. Chem.*, **20**, 3967 (1981).



Catalytic effects of metal ions on the electrochemical reduction of nitrate ions at mercury electrode. Nobuaki OGAWA*, Kunihiro YOKOI** and Shigero IKEDA***

(*Department of Chemistry, Faculty of Education, Akita University, Tegata Gakuencho, Akita-shi, Akita 010; **Division of Natural Science, Osaka Kyoiku University, Kashiwara-shi, Osaka 582; ***Department of Material Chemistry, Faculty of Science and

Technology, Ryukoku University, Yokotani, Oe-cho Seta, Otu-shi, Shiga 520-21)

Two kinds of catalytic effects of metal ions on the electrochemical reduction of nitrate ions at mercury electrodes are discussed. For the first group (Group A), consisting of metal ions, such as alkaline-earth, zirconium, *etc.*, the nitrate is reduced at a more positive potential than the reduction potential of the above metal ions. For the second group (Group B) containing as molybdenum, uranium, *etc.*, the nitrate is reduced at the reduction potential of metal ions, and is accompanied by the so-called catalytic enhancement of the reduction current of metal ions. In general, one of the chemical properties of Group A ions in aqueous solution is that they are proton producing when they polymerize with OH bridging while Group B ions consume protons to polymerize with oxygen bridging. It is suggested that, in both group ions, species having the hydroxyl group could play a very important role for the reduction of nitrate.

(Received June 20, 1994)

(Accepted August 31, 1994)

Keyword phrases

electrochemical reduction of nitrate; catalytic effects of various metal ions; mercury electrode.
