

報 文

ほう酸系支持電解質におけるゲルマニウムのポーラログラフイー

天満照郎*

0.5M ほう酸溶液を支持電解質としてゲルマニウムのポーラログラフ的挙動を定量的見地から検討した。この支持電解質にカテコール、マンニットまたは酒石酸などの錯化剤を添加した場合、ゲルマニウムのポーラログラフ波が pH の変化に伴いどのように変化するか追跡した。低い pH においてゲルマニウムはこれらの錯化剤と錯体を形成し、高い感度のポーラログラフ波をあらわすが、それらの半波電位と波高は pH に影響されやすい。pH 9 以上では錯化剤添加に関係なく、また pH の変化に関係なく安定したポーラログラフ波をあらわすが、波高の感度は前者より著しく低い。pH 5 付近でゲルマニウムは 2 波をあらわす。両波とも可逆性の 1 電子反応にもとづき、マンニット添加の場合において定量性はよいことがわかった。

従来、ゲルマニウムの定量法はフェニルフルオロン試薬を用いる比色法が主であった。ポーラログラフ法による安定した分析方法が確立すれば、より優れた方法となることが期待されている。この研究はゲルマニウムの溶液中における挙動を明らかにすることによって、よりよい分析方法を見出そうとして行なわれたものである。なお未解明のところが残っているが、一応いままでの実験結果をまとめてみた。ゲルマニウムのような重要元素の安定した定量手段の確立は、関税関係はもとより広く産業界に貢献するところが大であると思われる。

1. 緒 言

ゲルマニウムをポーラログラフ装置を用いて定量するさいの支持電解質として、すでに多数の種類のものが使用されている。主なものをあげると、塩酸溶液中における $\text{Ge}^{2+} \rightarrow \text{Ge}$ の還元反応 ($E_{1/2} = -0.5\text{V vs SCE}$) がある¹⁾。ゲルマニウムは pH0.5 以上では種々の塩基をつくるが、pH0.5 以下では安定なクロロ錯体 (GeCl_3^-) をつくり、定量性のよいポーラログラフ波をあらわす。次亜りん酸溶液中における $\text{Ge}^{2+} \rightarrow \text{Ge}$ の還元反応 ($E_{1/2} = -0.53 \sim -0.57\text{V vs SCE}$) も定量性がよい²⁾。りん酸・水酸化ナトリウム系溶液 (EDTA 添加) における Ge^{4+} の還元反応は可逆的である ($E_{1/2} = -1.54\text{V vs SCE}$)³⁾。0.5M アンモニア・IM 塩化アンモニウム溶液における Ge^{4+} の還元反応は 2 段である ($E_{1/2} = -1.45\text{V}, -1.70\text{V}$)⁴⁾。ほう酸・水酸化ナトリウム溶液において pH7.6~12.5 の範囲で -1.80V 付近に非可逆波があらわれ、pH7.6~9.8 におけるポーラログラフ波は定量性がよい。⁵⁾

筆者はさきに、りん酸系およびアンモニウム系の支持電解質について、とくにアルカリ側における錯化剤添加の影響をしらべた。その結果、実用的なゲルマニウムの定量にはアンモニウム系 (0.5M アンモニア・IM 塩化

アンモニウム, 0.1M EDTA) 支持電解質を用い、第 1 段波 (-1.45V vs SCE) の利用がよいことが示された⁶⁾。

今回、ほう酸系支持電解質を用いて錯化剤添加によるゲルマニウムの還元反応の影響をしらべた。用いた錯化剤は、マンニット、ソルビット、デキストラン、果糖、イノシット、酒石酸、くえん酸、しゅう酸、カテコールおよび EDTA である。実験の結果、低い pH ではカテコールが興味ある影響を与え、pH 5 付近ではマンニットの添加がある特徴を示し、高い pH では錯化剤添加の影響はほとんど認められなかった。

2. 装置・試薬

測定装置はオッシロポーラログラフ (柳本 PE・20 型) を用いた。測定温度は 25°C 一定とし (恒温槽)、脱酸素のための水素または窒素の通気は行なわなかった。半波電位、波高の測定は直流波および微分波で行なった。電解びんは H 型、電位はすべて対飽和甘汞電極 (vs SCE) である。使用した試薬類はすべて特級であり、標準ゲルマニウム溶液は酸化ゲルマニウムをアルカリ融解したのち 7 規定塩酸酸性溶液から蒸留し、一定濃度にしたものを用いた。支持電解質はベースを 0.5M ほう酸とし、pH の調整は水酸化ナトリウム溶液を添加、pH メーターを用いて行なった。

* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

3 実験

3.1 pHと半波電位の関係

pH 1 付近から 12 付近までの間におけるゲルマニウム (IV) の還元波の半波電位の推移をしらべた。試験溶液中のゲルマニウムの濃度は $1.17 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、塩酸濃度をできるだけ小さく抑えるようつとめた。(塩酸濃度が $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ をこえると pH 1~2 付近の波形が著しく乱れる)。ほう酸濃度は 0.5M, pH 調整は水酸化ナトリウム溶液を滴下して行ない、添加した錯化剤の濃度は溶液中で 0.025~0.1M の範囲である。半波電位測定は直流微分波(vs SCE)で行ない、pH はポーラログラフ測定の前後において測定し確認した。

Fig. 1 に示されるように、錯化剤を加えない場合(○印)二つの波があらわれ、第1波は-1.4~-1.6V, 第2波は-1.7~-1.9Vである。第2波は低い pH においてすでにあらわれ、pH7.2 あたりからゲルマニウムに無関係の終段波と重なり、非常に識別しにくくなる。pH9.5 あたりから第2波はほとんど消滅する。第1波も pH12 付近で消滅する。

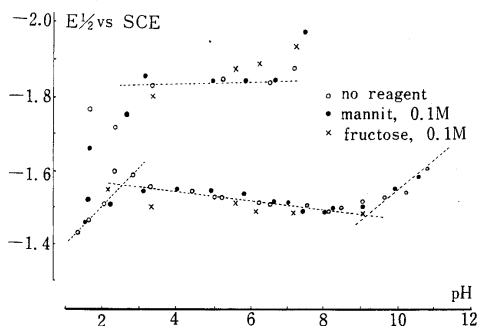


Fig. 1 Relation between half wave potential ($E_{1/2}$) and pH

Ge concentration : $1.17 \times 10^{-4} \text{ M}$ in 0.5M borate soln

つぎに第1波を三つの区画に分けることができる。これは B・Lovrecek らがりん酸系緩衝溶液を用いて考察したものとはほとんど一致する⁷⁾。第1領域は pH 3 あたりまで、この領域ではゲルマニウムは塩基性イオンをつくりやすいため酸性度の影響をうけやすく、わずかの pH の変化によって半波電位は変化する。Fig. 2 は pH1.2 においてゲルマニウムを加えた場合と加えない場合の屈曲点の転移を示す。ゲルマニウムを加えると終段波の立ち上りの屈曲点は-0.07V 程度陽側にシフトする。この現象は有機化合物に塩基性水酸基を付加した場合におこること

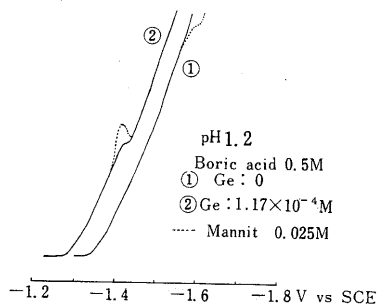


Fig. 2 The shift of half wave potential accompanied with Ge concentration

から、B・Lovrecek らはゲルマニウムが塩基性イオンを形成し、おそらく pentamer になっていると推察している。Fig. 2 の破線はマンニットを添加した場合にあらわれる波の変化を示す。果糖、イノシットなども同じ傾向を示し、カテコールの添加の影響はかなりドラスチックである。第1領域ではゲルマニウムの pentamer の電極反応がおこり、ポーラログラフ波は pentamer の水素の放出にもとづくものと考えられる。しかし2波があらわれることは単一の pentamer だけでなく、中間生成物が存在することを暗示している。

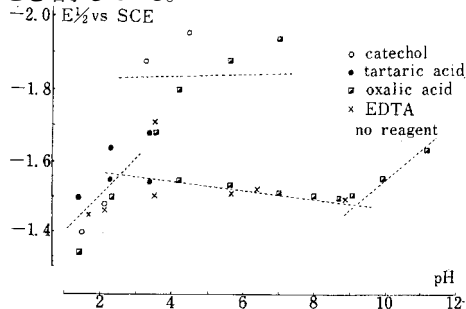


Fig. 3. Relation between half wave potential ($E_{1/2}$) and pH

第2領域は pH 3 付近から pH 9 あたりまでであり、ほぼ一定の半波電位を維持する。りん酸系支持電解質を用いてしらべた場合にはほとんど水平であったが、ほう酸系ではやや右下に傾斜がついている。この領域でゲルマニウムは pentamer, monomer および monomer anion として混在し pH の上昇に伴い pentamer は減少し, monomer と anion が漸増する。したがってポーラログラフ波は、pH 3~4 では pentamer の水素放出にもとづく波であるが、pH 4 あたりから pentamer の還元反応にもとづく波となり、pH 5 あたりから monomer の還元反応にもとづく波が重なってあらわれてくる。pH 7 をこえると pentamer はほとんど消滅し, monomer とその anion となり、電極反応もそれに対応した還元反応となる。この領域の第2波は第1

領域に較べて安定している。pH 7 以上では終段波のショルダーとなって識別しにくくなるが、pH 5~6 では明瞭に識別できる。第 2 波を定量分析に利用しうるのは pH 5~6 の間しかない。

pH 5~6 における二つの波は、いずれも可逆性の一電子反応にもとづく。第 1 波は -1.45V 、第 2 波は -1.85V の半波電位を有し、 E と $\log(i/i_d - i)$ の関係直線の傾斜は第 1 波が 58mV 、第 2 波が 57mV である。第 1 波と第 2 波はゲルマニウムの異質の電極反応にもとづくものであることは、両者の温度依存性の相違から確かめられる。すなわち第 1 波は温度の影響をほとんど受けないが、第 2 波はつよく影響される。

第 3 領域は pH 9 以上である。pH の上昇に伴い半波電位は負側へ大きくシフトする。この領域では第 2 波はすでに消滅しており、ゲルマニウムはほとんど monomer anion として存在し、電極反応はその還元だけとなる。

3.2 半波電位に及ぼす錯化剤の影響

Fig. 1, Fig. 3 に錯化剤添加の影響が示される。マンニット、果糖などは添加しない場合とほとんど変わらないが、カテコールは大きな変化をあらわし、酒石酸としゅう酸もかなりの変化をあらわす。すなわち、カテコールの添加により pH の増加とともに半波電位は大きく負側にシフトし、とくに顕著なことは第 2 波をあらわさないことである。カテコールがゲルマニウムと安定な錯体を形成することによって考えられる。酒石酸としゅう酸もゲルマニウムと錯体を形成することが知られている。一方 EDTA を添加すると半波電位は少し陽側にシフトする傾向があるほかは、とくに顕著な変化は認められない。

3.3 pH と波高の関係

第 2 波は -1.8V から負側にあらわれるため、終段波の上昇波と重なりやすく、多くの場合ショルダーとなる。したがって定量的見地からすれば、高い pH では第 2 波をとらず第 1 波を採用するほうがよい。しかし低い pH では第 2 波は終段波と明瞭に分れるから定量に使うことができる。

Fig. 4 および Fig. 5 は錯化剤添加による第 1 波の波高の影響を pH ごとに示したものである。マンニット、果糖またはカテコールを添加した場合、pH 2.5 を境にしてドラスチックな変化がおこる。pH 2.5 以下では一般に波高が高く、マンニット、カテコール添加の場合には波高は安定している。他の錯化剤では著るしく変動する。pH 2.5 以上では一般に波高は低い安定している。しゅう酸添加の場合には pH 3.5 あたりまで波高はほぼ一定、pH 4 あたりから低下しはじめ pH 5.5 以上ではふたたび一定と

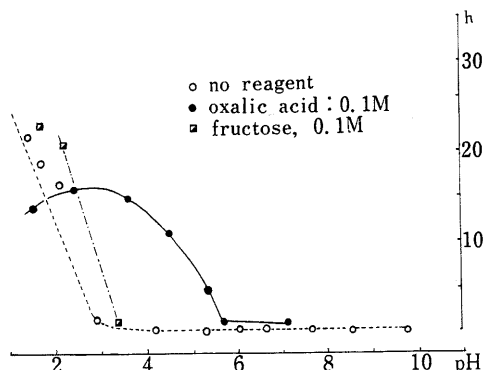


Fig. 4 Relation between wave height and pH
Ge concentration : $1.17 \times 10^{-4}\text{M}$ in 0.5M borate soln.

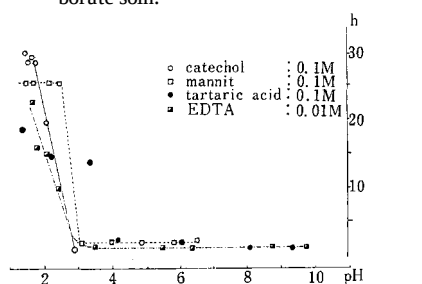


Fig. 5 Relation between wave height and pH

なる。酒石酸の場合は pH 2~3.5 の間で安定、そのあと急降下し pH 4.2 からふたたび安定となる。これらの現象は添加した錯化剤がゲルマニウムと錯体をつくることと関係があると思われる。EDTA 添加の場合には無添加の場合とほとんど変りはなく、pH 3~10 の間では波高は低いけれども安定している。

3.4 定量性の検討

感度の上ではカテコールを添加し低い pH で -1.54V の波を測定するのがよい。 10^{-5}M オーダーの濃度のゲルマニウムを定量することが可能である。検量線は少し曲がる (Fig. 6)。

マンニット添加では pH 5~6 において第 1 波 (-1.54V) を測定するのがよい。pH 2~3 における第 2 波 (-1.75V) の検量線は曲がり、感度もよくない (Fig. 7)。

酒石酸、しゅう酸添加では pH 9 において検量線は曲がり定量性はよくない。EDTA 添加では無添加の場合とほとんど同じで、pH 9 において -1.54V の波は定量性がよい。EDTA 添加により、ゲルマニウムと行をともにするひ素、亜鉛などをマスクし、それらの妨害を除くことができる。

以上のことから、ゲルマニウム定量の感度を狙うなら

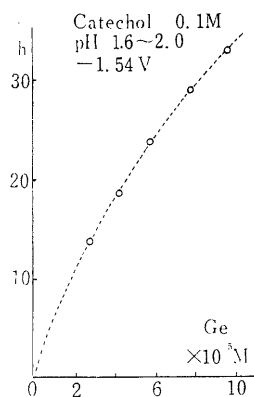


Fig.6 Calibration curve(1)

ばカテコール添加で pH1~2 における-1.54V の波、つぎはマンニット添加で pH5.3 における-1.54V の波、安定を狙うならば pH9 あたりで EDTA 添加の-1.54V の波を測定すればよいことがわかる。

実際試料（輸入の Germanium Concentrate）

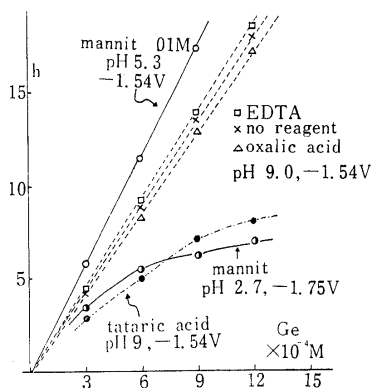


Fig.7 Calibration curve(2)

の分析に上記の三者を比較した結果、第3番目が最もバラツキが少なかった。

（本研究は日本化学会第25年会において講演。）

文 献

- 1) 多田格三：“無機化学全書”ゲルマニウムの化学的性質 P432, 丸善（1965）.
- 2) D.A. Everest : *J.Chem.Soc*, **660**, (1960) .
- 3) S.Ziemba : *Anal.Abstr.*, 4765 (1966) .
- 4) A.K.Das Gupta : *Anal. Chim. Acta*, **9**, 287 (1953) .
- 5) A.M.Gabovich : *Anal.Abstr.*, 5347 (1967) .
- 6) 天満照郎：日本分析化学会第19年会要旨集（1970）.
- 7) B・Lovrecek, Lj.Duic : *J.Electroanal.Chem.*, **10**, 151 (1965) .

A Study on the Polarographic Behavior of Germanium(IV) in Borate Buffer

Teruo TEMMA

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken.

The behavior of germanium(IV) in borate buffer solution at various pH values was investigated using the polarographic method. The half wave values ($-E_{1/2}$ vs SCE) and wave heights are affected with some organic reagents including catechol, mannitol, oxalic acid, etc. At low pH, catechol, mannitol, oxalic acid and tartaric acid form complexes with germanium. Each polarographic wave is very sensitive, but each half wave value and wave height are affected with pH. At high pH, over 9, the wave is stable, irrespectively presence of organic reagents or pH value, but the sensitivity is usually lower than at low pH. The two waves presented at pH 5~6 are reversible one-electron reaction each other. In this case, especially on the second wave the addition of mannitol is effective on a quantitative view point.

—Received Oct.1, 1971—