DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 28, No. 5, 1984
Printed in the Republic of Korea

金屬이온의 폴라로그래프法的 파라미터에 미치는 壓力의 影響

李興洛 · 裵俊雄† · 尹鍾勳
慶北大學校 自然科學大學 化學科

(1984년 4월 12일 접수)

Effect of High Pressure on Polarographic Parameters of Metal Ions

Heung Lark Lee, Zun Ung Bae† and Jong Hoon Yun
Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kyungpook National University, Daegu 635, Korea

(Recieved April, 12, 1984)

요 약. 滴下水銀電極에서 0.1*M* KCl 수용액에 포함되어 있는 單純金屬이온 In(III), Cr(III), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Co(II), Tl(Ⅰ)의 還元에 대한 폴라로그래프법적 파라미터의 壓力에 따른 變化를 조사하였다. 溫度는 25°C에서 35°C까지 變化시켰으며, 壓力은 1氣壓에서 1,800 氣壓까지 300氣壓 單位로 바꾸었다. 壓力이 增加함에 따라 모든 金屬이온의 還元半波電位가 8μV/atm~66 μV/atm정도 陰電位쪽으로 移動하였으며, 擴散電流의 값은 1.3×10^{-3}%/atm~2.3×10^{-2}%/atm 정도 增加하였다. 또한 壓力이 增加함에 따라 각 加電壓 E와 $\log\frac{i_d-i}{i}$를 plot하여 얻은 直線의 기울기가 커지는 것으로부터 壓力을 增加함에 따라 還元反應의 可逆性이 減少한다는 事實을 알 수 있었다. 한편 25°C~35°C의 범위에서 구한 溫度係數는 壓力增可에 따라 크게 변하지 않았다.

ABSTRACT. The dependence of polarographic parameters on the pressure for the reduction of In(III), Cr(III), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Co(II), Tl(Ⅰ) in 0.1*M* KCl aqueous solution at the dropping mercury electrode have been discussed. In this experiment the temperature varied from 25°C to 35°C and the pressure ranges from 1 atmosphere to 1,800 atmospheres. By increasing the pressure the reduction half-wave potentials of all metal ions are shifted markedly to more negative values and the diffusion currents of all metal ions become considerably larger. The slope of the linear relationship of E *vs.* $\log\frac{id-i}{i}$become much larger with increase in pressure, which indicates more irreversible reduction. The temperature coefficients observed over the range of the temperature from 25°C to 35°C are not sensitive with increase in pressure.

序 論

電氣化學分野에 있어서 지금까지의 硏究는 대부분 常壓下에서 이루어지고 있으며, 高壓下에서의 硏究는 그 數가 매우 적다. 1957年 Ewald 등[1]은 Cu(II)-Cu(Ⅰ)의 電極反應系에 대하여 3,000氣壓까지의 壓力效果를 電壓電流法으로 測定調査하였다. 또한 1975년 Sato 등[2]은 水溶液中에서 ferricyanide-ferrocyanide 系의 電極反應에 대한 壓力效果를 調査하였으며, Fleischmann 등[3]은 非水溶媒中에서 몇가지 有機化合物의 電極反應에 대한 壓力效果를 cyclicvoltammetry로 硏究하였다. 한편 polarography에 高壓을 適用한 硏究는 Mairanovskii 등[4]이 처음이며, 그 이후의 硏究에 대해서는 Hill 등[5~8]이 總說的으로 定理하고 있다. Polarography에 高壓을 適用하

면 電極反應에 대한 壓力効果를 쉽게 調査할 수 있다. 이 効果를 利用하여 高壓下에서의 전극반응 메카니즘의 硏究와 熱水分析 및 海洋學的 分析등을 할 수 있게 된다.

本 硏究에서는 아직도 確立되지 않은 高壓 polarography의 體系的인 硏究를 수행하기 위한 기초단계로서, 單純金屬이온이 환원되는 電極反應系에 고압을 적용하였다. 곧 0.1*M* KCl 수용액 중에서 In(III), Cr(III), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Co(II) 및 Tl(I)이 환원되는 電極反應系에 1,800 기압까지의 압력을 걸었을 때, 이들 금속이온의 폴라로그래프法的 파라미터(擴散電流, 半波電位, 溫度係數, 可逆性)가 압력에 따라 어떻게 변하는 지를 조사하였다.

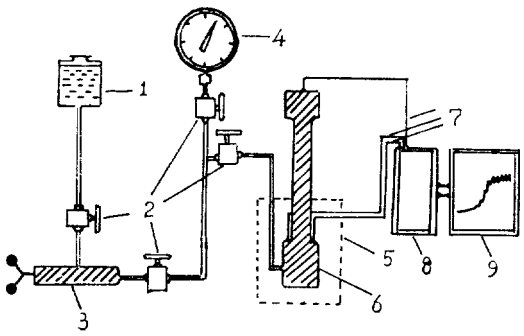

Fig. 1. Schematic diagram of polarogram measurement apparatus for high pressure system. 1. oil tank 2. pressure valve 3. hand drive pressure generator 4. pressure gauge 5. thermostat 6. polarographic vessel 7. electrode lead 8. polarograph 9. recoder.

實 驗

測定裝置. 高壓폴라로그래프法에 있어서 polarogram을 測定하는 裝置는 *Fig.* 1과 같이 高壓發生器, 壓力測定器, 恒溫槽, 高壓用 polarographic cell 및 polarograph로 구성되어 있다.

高壓發生器는 Swiss, Nova Model의 Hand Pump이고, 여기에 쓴 壓力傳達液은 電氣電導性이 거의 없는 파라핀기름이다. 高壓容器內의 압력측정은 Swiss, Nova Model의 High Pressure Gauge(Heise Gauge)를 사용하였으며, 恒溫槽는 실험실에서 제작한것(±0.1°C)을 썼다.

高壓容器와 polarogram 測定用 cell은 제작하여 썼다. 곧 고압 polarography用의 容器構造는 *Fig.* 2와 같으며, 이미 발표되어 있는 論文[6,9,10]을 참고로 하고 高壓化學硏究者들[11]의 協力을 얻어 만들었다. 容器의 材質은 크롬강철인 SKD11을 이용하였다. 예비시험결과, 이 용기의 使用가능한 壓力은 2,500 氣壓까지였다.

高壓用 polarographic cell의 構成은 *Fig.* 3과 같다. Polarographic cell과 수은통의 材質은 伸縮性이 큰 실리콘고무를 사용하여 加壓할때 容器가 쉽게 수축할 수 있도록 하였다. Polarographic cell의 부피는 약 50m*l* 정도이며, 수은통의 부피는 약 30m*l* 정도이다.

Polarogram 측정용 電極은 三電極方式을 이용하여 溶液抵抗에 의한 ohmic IR강하를 機器的으로 自動補償되게 하였다. 補助電極으로는 나선형의 白金線(ϕ2mm)을 썼으며 基準電極으로는 mercury pool을 썼다.

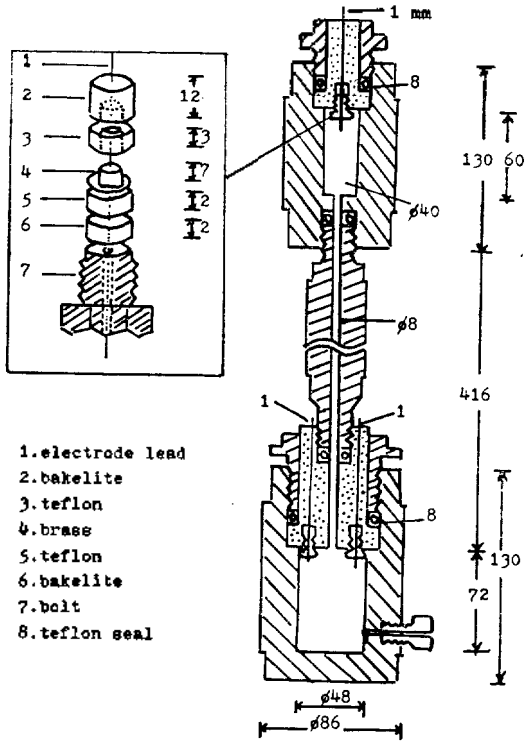

Fig. 2. High pressure vessel for polarography.

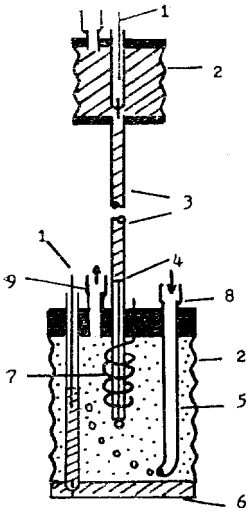

Fig. 3. Polarographic cell assembly.

본 실험에 使用한 滴下水銀電極의 毛細管特性은 다음과 같다. 곧 水銀柱의 높이는 53±1cm로 고정하고 열린 회로에서 水銀의 流出速度 m=7.02mg/sec이었고, 滴下時間 t=7.20sec이었다. 한편 電壓電流測定用 機器로는 Yanaco, p8-D type polarograph를 썼다.

試藥. 금속의 염화물염 또는 질산염(特級試藥)을 증류수에 녹여 $10^{-2}M$의 저장용액을 만들고, 이것을 使用할 때마다 적당히 묽혀서 썼다. 支持電解質로 사용한 KCl은 特級品을 정제하지 않고 그대로 썼다.

폴라로그램의 記錄. 0.1M의 KCl水溶液을 支持電解質로 쓰고 감극제의 濃度는 $2.0\times10^{-4}M$ 또는 $5.0\times10^{-4}M$이 되게 하였다. 基準電極으로 mercury pool을 써서 −0.1~−1.7V의 加電壓範圍內에서 다음과 같은 順序로 直流 polarogram을 測定·記錄하였다. 곧 高壓容器 속에서 水銀을 가득 채운 polarographic cell의 毛細管과 試料溶液을 가득 넣은 溶液部分을 連結한 다음 정제한 高純度의 질소를 30分 동안 통과시켜 溶存酸素를 제거한다. 溶液이나 水銀이 外部파라핀기름과 접촉하는 것을 方止하기 위하여 모든 機械的인 連結部分은 epoxy 樹脂로 때웠으며, 水銀과 溶液部分의 윗부분은 플라스틱관을 연결하고, 그 끝에는 유리마개를 하여 압력에 따른 부피변화가 용이하도록 하였다. 이러한 조작이 끝난 高壓容器는 뚜껑을 닫고 *Fig.* 1과 같이 高壓 pipe line에 連結한다. 恒溫槽속에서 高壓容器를 1時間동안 정치한 다음, polarogram

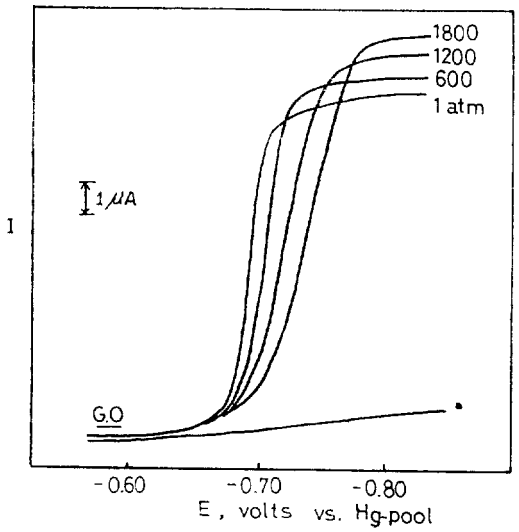

Fig. 4. DC polarograms of $5.0\times10^{-4}M$ $InCl_3$ in KCl solution at 30°C in various pressure. a; residual current of 0.1M KCl solution only.

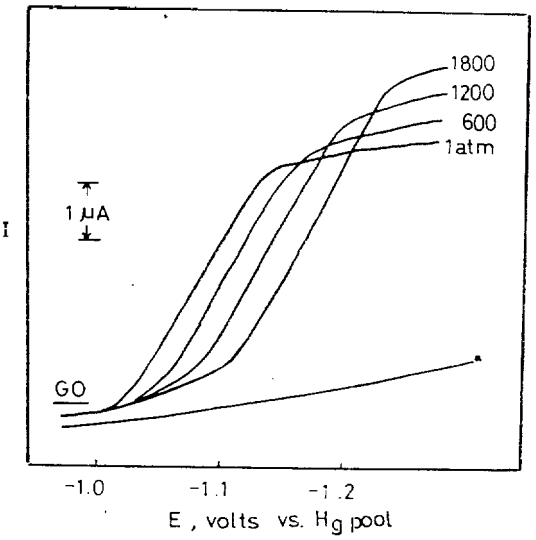

Fig. 5. DC polarograms of $2.0\times10^{-4}M$ $Cr(NO_3)_3$ in 0.1M KCl solution at 30°C in various pressure. a; residual current of 0.1M KCl solution only.

을 測定·記錄하여 1氣壓의 값으로 하였다. 또 一定한 溫度에서 300氣壓씩 壓力을 올리면서 매번 2～3회씩 polarogram을 記錄하여 재현성 여부를 확인하였다. 이렇게 하여 얻은 直流 polarogram의 代表的인 例를 *Fig.* 4(可逆系)와 *Fig.* 5(非可逆系)에 나타내었다. 그림속의 G.O.는 galvanic current가 영인 지점을 表示한다.

結果 및 考察

半波電位. 一般的으로 溶液의 組成이 一定하면 單純金屬이온의 半波電位, $E_{1/2}$은 一定한 값이 되므로 이를 利用하여 定性分析을 할 수 있다. 그러나 溶液의 組成이 一定하더라도 압력을 바꿈에 따라 可逆性이 바뀌거나 溶媒의 誘電常數가 바뀌어 錯物의 解離度가 달라지거나, 水銀방울壽命이 바뀌면 半波電位가 移動하게 된다[12]. 2,000기압까지의 加壓으로 原子의 크기나 分子의 원자간격을 變化시킬 수는 없으나[6], 이온의 溶存狀態나 溶媒化부피는 바뀔 것이므로 電極反應에 있어서도 加壓에 따른 電極電位의 變化가 나타날 것으로 생각된다. 平衡論的 立場에서 多成分系의 電氣化學的 性質의 變化를 調査해 보면, 壓力變化에 따른 電極電位의 變化, ΔE는 다음과 같이 나타낼 수 있다[13,14].

$$nF\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{T,\mu}=-\Delta\bar{V}=-(\Sigma\bar{V}_p-\Sigma\bar{V}_r)$$

여기서 F는 Faraday 常數, μ는 이온의 세기, $\Delta\bar{V}$는 酸化·還元反應을 일으키는 化學種의 partial molar volume의 차이이다. 이 式으로부터 壓力變化에 따라 電極電位는 변하고, 그 변화값은 電極反應前後의 電氣活性物質의 부피변화와 같다는 것을 알 수 있다. *Table* 1～7에 나타낸 바와같이 壓力이 增加함에 따라 모든 金屬이온의 半波電位가 陰電位쪽으로 移動하고 있다. 이것은 反應物質인 金屬이온이 壓力이 增加함에 따라 溶媒化에너지가 더욱 커지고 溶媒化된 이온이 더욱 安定하게 됨을 뜻한다. 25°C에서 각 금속의 壓力에 따른 半波電位의 變化를 보면 In(III)은 47μV/atm, Cr(III)은 8μV/atm, Mn(II)은 20μV/atm, Pb(II)은 66μV/atm, Co(II)은 27μV/atm, Cd(II)은 41μV/atm, Tl(I)은 17μV/atm씩 陰電位쪽으로 移動하였다. 이것은 G.H. Hill이 發表한 單位壓力變化에 따른 電極電位의 변화값(1～10μV/atm) 보다는 대부분 큰 값이다.

擴散電流. 常壓下에서는 滴下水銀電極에서 酸化·還元되는 物質의 擴散電流는 Ilkovic 式을 따른다[15]. 그러나 高壓이 적용되면 壓力增加에 따른 溶液 및 水銀의 物性이 바뀌므로 더 이상 Ilkovic 式을 쓸수 없으며, 物性의 變化를 고려한 다음과 같은 새로운 式을 이용하여야 한다[16].

$$id=\frac{AnD^{1/2}CPr_c^{13/6}\rho_{Hg}^{1/2}P^{1/2}\sigma^{1/6}}{l^{1/2}\eta^{1/2}}$$

여기서 A는 常數이며, γ_c는 毛細管의 안지름, P는 水銀柱높이에 의한 有效壓力, σ는 水銀과 溶液의 界面張力, l은 毛細管의 길이, η는 水銀의 粘性係數, ρ 및 ρ_{Hg}'은 각각 溶液과 水銀의 密度이다. 이 式에서 압력변화에 따른 擴散電流값의 변화는 주로 溶液과 水銀의 物性變化에 기인됨을 알 수 있다. 여기서 고려할 物性은 密度, 粘性度, 誘電常數, 電氣傳導度등이다.

密度의 變化에 대하여 알아보자[6]. 水銀은 매우 非壓縮性이어서 500, 1000, 1500 氣壓에서 각각 2.12, 3.93, 5.55%씩 그 부피가 감소하며, 0.05 M NaCl용액은 500 및 1000 기압에서 2.108 및 3.911% 감소한다고 한다. 한편 0.12M KCl 溶液은 1000기압에서 4.18% 감소한다. 이와같이 水銀이나 溶液의 壓縮率이 매우 작으므로 (5×10^{-4}/atm) 測定壓力範圍에서는 電解質溶液의 壓力에 따른 濃度變化는 무시할 수 있다.

一般的으로 液體의 粘性度는 反應速度에 影響을 미치게 되며, 그 값은 壓力에 비례한다. 한편 물의 粘性度는 0～33°C, 1000氣壓까지의 壓力範圍內에서는 壓力이 增加함에 따라 약간 減小하지만, 그 이상의 溫度에서는 正常的인 增加를 보인다[18~20].

液體의 誘電常數에 대한 壓力의 效果는 매우 重要하다. 이것은 하전을 띠고있는 分子種사이의 반응에서, 반응부피변화를 誘電常數로부터 部分的으로 추정할 수 있으며, 이 부피변화가 反應速度나 平衡에 대한 압력의 效果를 결정하

기 때문이다[18]. 一般的으로 液體의 誘電常數는 溫度가 낮아질수록, 또 壓力이 높아질수록 커진다[21]. 따라서 이온종이 會合·解離의 平衡을 이루고 있는 反應에서는 溶液의 誘電常數값이 커질수록 平衡이 解離反應쪽으로 기울어지므로 溫度가 낮을수록 壓力은 높을수록 擴散電流는 增加하게 된다. 또 溶液의 誘電常數가 증가함에따라 活動度係數도 증가하는 것으로 보고되어 있다[6]. 이것은 壓力增加에따라 염의 解離度가 증가함을 나타내며 앞서 설명한 平衡移動의 관계를 뒷바침해주고 있다.

電氣傳導度의 壓力에 따른 변화를 살펴보자. R. A. Horne 등은 0.01M KCl 수용액의 比電氣傳導度가 1기압에 비하여 1,500 기압에서는 약 11% 증가한다고 하였다[22,23]. 이와같이 압력증가에 따라 이온의 擴散係數가 증가하므로 이온의 傳導度가 증가하게 되며 따라서 擴散電流의 값은 증가하게 된다[24]. 이상에서 설명한 바와같이 압력을 높일수록 電解質溶液의 密度 ρ의 증가, 물의 粘性度의 減小(1,000기압까지), 誘電常數와 活動度係數의 증가, 이온의 當量傳導度의 증가등으로 인하여 擴散電流가 증가할 것으로 기대된다. 또 *Fig.* 6의 毛細管曲線에서 압력증가에 따라 방울수명이 증가하므로, 擴散電流의 값이 압력에 따라 증가하게 되는 또 하나의 요인으로 생각할 수 있다. *Table* 1~7에 나타낸 것과 같이 25°C에서 압력에 따른 擴散電流의 증가정도를 보면, In(III)은 9.0×10^{-3}%/atm, Cr(III)은 1.3×10^{-3}%/atm, Mn(II)은 2.3×10^{-2}%/atm, Pb(II)은 9.0×10^{-3}%/atm, Co(II)은 4.0×10^{-3}%/atm, Cd(II)은 6.0×10^{-3}%/atm, Tl(I)은 3.0×10^{-3}%/atm이다.

Log plot의 기울기값. 還元波가 나타나는 부근의 각 加電壓 E에서의 전류값을 測定하여 $\log\frac{i_d-i}{i}$를 계산한 다음, 각 E에 대하여 $\log\frac{i_d-i}{i}$의 값을 plot하였다. 半波電位부근의 기울기를 구하여 *Table*1~7에 나타내었다. 一般的으로 기울기값은 $1.983^\circ\times10^{-4}T/n\alpha$($\alpha$는 transfer coefficient)로 알려져 있다. α가 1이면 완전히 可逆的이나 1보다 작아질수록 非可逆性이 커진다. 곧 slope값이 커지게 된다. *Table* 1~*Table* 7에 나타낸 1기압에서의 slope값을 보면 Tl(I), Cd(II), In(III)등은 상당히 可逆的이나

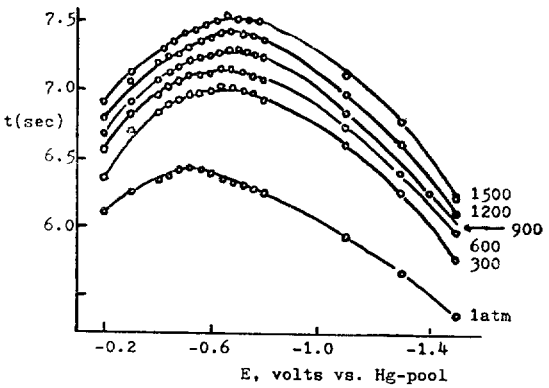

Fig. 6. Electrocapillary curves under several different pressure in 0.1*M* KCl solution at 25°C.

Table 1. Polarographic parameters of $5.0\times10^{-4}M$ $InCl_3$ in 0.1*M* KCl solution by varying temperature and pressure.

P (atm)	$E_{\frac{1}{2}}$(volt)			I_d(μA)			Slope of log plot(mV)			Temp(%) coeff.
	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C	25~35°C
1	−0.699	−0.676	−0.687	10.6	10.8	11.2	26	25	25	0.6
300	−0.712	−0.685	−0.695	11.3	11.2	11.5	30	30	32	0.2
600	−0.736	−0.719	−0.703	11.5	11.2	11.7	36	28	38	0.2
900	−0.745	−0.727	−0.719	11.5	11.8	12.0	39	41	40	0.4
1,200	−0.762	−0.735	−0.728	11.7	12.0	12.2	40	48	44	0.4
1,500	−0.769	−0.744	−0.736	12.1	12.2	12.5	51	53	50	0.3
1,800	—	−0.735	−0.736	—	12.5	12.7	—	—	—	0.3

Table 2. Polarographic parameters of $2.0\times10^{-4}M$ $Cr(NO_3)_3$ in $0.1M$ KCl solution by varying temperature and pressure

P (atm)	$E_{\frac{1}{2}}$(volt)			$I_d(\mu A)$			Slope of log plot(mV)			Temp. coeff.
	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C	25~35°C
1	−1.110	−1.126	−1.110	2.97	2.93	3.27	70	74	67	1.0
300	−1.134	−1.126	−1.134	3.06	3.23	3.44	75	79	74	1.2
600	−1.143	−1.159	−1.151	3.14	3.61	3.57	90	94	74	1.4
900	−1.192	−1.175	−1.159	3.31	3.71	3.78	99	110	94	1.4
1,200	−1.200	−1.192	−1.175	3.57	3.65	3.95	112	118	101	1.1
1,500	−1.192	−1.208	−1.175	3.74	3.74	4.07	121	126	108	0.9
1,800	−1.225	−1.225	−1.184	3.65	3.82	4.16	—	130	127	1.4

Table 3. Polarographic parameters of $5\times10^{-4}M$ $CdCl_2$ in $0.05M$ KCl solution by varying temperature and pressure

P (atm)	$E_{\frac{1}{2}}$(volt)		$I_d(\mu A)$		Slope of log plot (mV)	Temp. coeff. (%)
	25°C	30°C	25°C	30°C	30°C	25~30°C
1	−0.720	−0.716	9.7	10.4	—	1.4
300	−0.734	−0.730	10.1	10.5	31	0.8
600	−0.749	−0.744	10.2	10.8	37	1.2
900	−0.761	−0.756	10.3	10.9	38	2.7
1,200	−0.770	−0.764	10.5	11.9	36	2.6
1,500	−0.784	−0.778	10.6	12.0	42	1.7

Table 4. Polarographicparameters of $2.0\times10^{-4}M$ $Pb(NO_3)_2$ in $0.1M$ KCl solution by varying temperature and pressure.

P (atm)	$E_{\frac{1}{2}}$ (volt)			$I_d(\mu A)$			Slope of log plot(mV)			Temp. coeff. (%)
	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C	25~35°C
1	−0.436	−0.444	−0.450	3.74	3.86	4.10	47	47	48	1.0
300	−0.461	−0.457	−0.461	3.82	3.90	4.28	51	51	51	1.2
600	−0.485	−0.477	−0.479	4.03	3.99	4.40	60	50	55	0.9
900	−0.494	−0.494	−0.488	4.07	4.12	4.56	64	85	66	1.2
1,200	−0.502	−0.520	−0.513	4.16	4.25	4.68	69	64	70	1.2
1,500	−0.535	−0.526	−0.529	4.25	4.42	4.70	71	69	77	1.1
1,800	—	−0.543	−0.541	—	4.46	4.78	—	82	82	—

그 이외의 金屬은 비교적 可逆性이 나쁘다는 것을 알 수 있다. 또한 壓力이 增加함에 따라 기울기값이 증가하므로 壓力增加에 따라 還元反應의 可逆性이 점차로 나빠짐을 알 수 있다.

溫度係數. 여러온도에서 각이온의 擴散電流값을 測定하여 一定한 압력하에서 溫度係數의 값, $\frac{1}{i_d}\cdot\frac{di_d}{dT}\times100(\%)$을 구하여 *Table* 1~7에 나타내었다. 이들 표에 나타낸 溫度係數의 값이 거의 모든 金屬의 경우에서 2%이하의 값이므로 擴散支配的인 反應임을 알 수 있다[25]. 그러나 Mn(II)의 경우에는 낮은 압력에서 2%이상의 값이 있으므로 다소 kinetic 또는 catalytic

Table 5. Polarographic parameters of $2.0\times10^{-4}M$ $MnCl_2$ in $0.1M$ KCl solution by varying temperature and pressure

P (atm)	$E_{\frac{1}{2}}$ (volt)			$I_d(\mu A)$			Slope of log plot(mV)			Temp. coeff. (%)
	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C	25~35°C
1	−1.635	−1.594	−1.624	2.75	2.64	3.76	35	36	37	3.7
300	−1.630	−1.618	−1.628	2.81	2.87	3.89	39	39	39	3.8
600	−1.638	−1.635	−1.636	3.11	3.27	4.01	41	42	48	2.9
900	−1.658	−1.651	−1.644	3.55	3.44	4.13	46	46	50	1.6
1,200	−1.662	−1.676	−1.661	3.67	3.74	4.43	54	48	47	2.1
1,500	−1.662	−1.667	−1.685	3.76	3.97	4.37	55	52	51	1.6
1,800	−1.671	−1.683	−1.694	3.90	4.20	4.47	60	59	63	1.5

Table 6. Polarographic parameters of $2.0\times10^{-4}M$ $CoCl_2$ in $0.1M$ KCl solution by varying temperature and pressure

P (atm)	$E_{\frac{1}{2}}$(volt)			$I_d(\mu A)$			Slope of log plot(mV)			Temp. coeff. (%)
	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C	25°C	30°C	35°C	25~35°C
1	−1.369	−1.341	−1.351	3.82	3.86	4.12	36	38	38	0.8
300	−1.377	−1.136	−1.350	3.90	3.99	4.16	38	40	40	0.6
600	−1.394	−1.382	−1.359	3.95	3.95	4.29	41	44	42	0.9
900	−1.400	−1.354	−1.357	3.95	4.12	4.33	46	50	48	1.0
1,200	−1.408	−1.366	−1.374	3.99	4.16	4.41	52	56	55	1.0
1,500	−1.408	−1.374	−1.382	4.03	4.29	4.48	66	62	62	1.1
1,800	−1.417	−1.382	−1.390	4.07	4.37	4.54	77	71	69	1.2

Table 7. Polarographic parameters of $5.0\times10^{-4}M$ $Tl(NO_3)$ in $0.1M$ KCl solution by varying temperature and pressure

P (atm)	$E_{\frac{1}{2}}$(volt)		$I_d(\mu A)$		Slope of log plot(mV)	Temp. coeff. (%)
	25°C	30°C	25°C	30°C	30°C	25~30°C
1	−0.530	−0.514	6.29	6.47	59	0.17
300	−0.534	−0.518	6.32	—	60	—
600	−0.541	−0.522	6.39	6.50	59	0.17
900	−0.551	—	6.50	6.60	63	0.24
1,200	−0.549	—	6.52	—	64	0.12
1,500	−0.555	−0.526	6.58	6.65	65	0.20

current가 포함되어 있음을 알 수 있다. 한편 壓力增加에 따라 대부분의 금속의 경우에 溫度係數의 變化는 나타나지 않았으나 Mn(II)의 경우에는 압력이 증가함에 따라 온도계수가 감소하는 경향이 있었다.

毛細管曲線. 일정한 압력하에서 −0.2V~−1.5V *vs.* Hg pool 범위에서 加電壓을 변화시키면서 수은방울의 平均壽命 t를 구하였다. 이들데이터를 사용하여 여러가지의 압력하에서 加電壓變化에 따른 滴下時間을 plot하여, 壓力에 따른 電氣毛細管의 변화도를 얻었다. 본 實驗의 結果, −0.66V *vs.* Hg pool의 加電壓에서 壓力

을 1기압에서 300, 600, 900, 1200, 1500 기압으로 증가시킬때 방울수명이 각각 10.6, 13.1, 15.0, 18.9%씩 증가함을 알 수 있다. 또한 수은방울과 용액의 경계면의 界面張力이 最大가 되는 電氣毛細管曲線의 最大點, 곧 電氣毛細管零點이 압력이 증가되면 1300, 600기압에서 각각 −0.54V, −0.64V, −0.66V *vs.* Hg pool로 移動하였으나 그 이상의 移動은 없었다. 또 電氣毛細管曲線의 形態로 보아 特異吸着現象은 일어나지 않는 것으로 생각된다.

引 用 文 獻

1. A. H. Ewald and S. C. Lim, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1443 (1957).
2. M. Sato and T. Yamada *et al.*, *Rev. Polarogr.* (Kyoto), (a) **21**, 87(1975) (b) **22**, 48 (1976). (c) **24**, 95 (1978) and (d) **26**, 26 (1980).
3. M. Fleischmann, W. B. Gara and G. J. Hill, *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 313 (1975).
4. S. G. Mairanovskii, M. G. Gonikberg and A. A. Opekunov, *Doklady Akad. Naus S.S.S.R.*, **123**, 312 (1958).
5. G. J. Hills in R. S. Bradley (Ed.), "*Advances in High Pressure Research,*" Vol. 2, Academic Press, London-New York, P. 225~255, 1969.
6. G. J. Hills, *Talanta*, **12**, 1317(1965).
7. G. J. Hills and D. R. Kinnibrush, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1111 (1966).
8. S. Claesson, B. Lundgren and M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 3053 (1970).
9. M. Sato, T. Yamada, A. Kuwahara and H. Karatani, *Rev. Pelarogr.* (*Kyoto*), **25**, 77 (1979).
10. G. J. Hills and R. Payne, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 316 (1965).
11. (a) 黃正儀, 慶北大學校 自然科學大學, 私信; (b) 山田武, 日本国, 京都工芸繊維大学, 私信.
12. P. Pelahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry," Interscience, New York, Chap. 4, 1954.
13. G. J. Hills and P. J. Ovenden in P. Delahay and C. W. Tobias (Eds.) "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering," Vol. 4, Interscience, New York, p. 185, 1966.
14. M. Sato and T. Yamada, *Rev. Polarogr.* (*Kyoto*), **23**, 113 (1977).
15. I. M. Kolthoff and J. J. Ligane, "Polarography," 2nd Ed., Vol. 1, Interscience, New York, Chap. 2, 1952.
16. I. M. Kolthoff and J. J. Ligane, *ibid.*, Chap. 4.
17. L. H. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3769 (1931).
18. K. E. Weale, "Chemical Reactions at High Pressure," Chap. 1, E and F. N. Spoon, London, 1967.
19. P. W. Bridgmann, *Proc. Ann. Acad. Arts. Sci.*, **61**, 67 (1926).
20. K. E. Bett and J. B. Cappi, *Nature*, **207**, 620 (1965).
21. B. B. Owen, R. C. Miller, C. E. Miller and H. L. Cogan, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2065 (1961).
22. R. A. Horne, B. R. Myers and G. R. Frysinger, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2666 (1963).
23. S. B. Brummerand G. J. Hills, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1823 (1961).
24. I. M. Kotlhoff and J. J. Ligane, "Polarography", 2nd ed., Vol. 2, Interscience, New York, Chap. 3, 1952.
25. L. Meites, "Polarographic Techniques," 2nd Ed. Interscience, New York, P. 138~140, 1965.