



電位差滴定法における電極(双金属)の選択について： 中和滴定(強酸-弱塩基, 弱酸-強塩基)

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-23 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 上野, 幸三, 太刀川, 哲平 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3083

電位差滴定法における電極(双金属)の選択 について—中和滴定(強酸—弱塩基, 弱酸—強塩基)

上 野 幸 三 太 刀 川 哲 平

On the Selection of Bimetallic Electrodes for the Potentiometric Titration in Neutralization (strong acid - weak base, weak acid - strong base)

Kozo Ueno and Tetsuhei Tachikawa

Abstract

In a previous paper we have observed on the potentiometric titration of strong acid (HCl) with strong base (NaOH) and vice versa, using four bimetallic electrodes, Pt-W, Pt-Ni, Pt-Ag, Pt-Sb. In the present paper, continuing the investigations previously reported upon, we studied on the potentiometric titration of strong acid (HCl)-weak base (NH_4OH) and weak acid (CH_3COOH)-strong base (NaOH).

I 緒 論

吾々は前報¹で Pt-W, Pt-Ni, Pt-Sb, Pt-Ag の四組合せを用いて電位差滴定法による中和滴定の中強酸(塩酸)—強塩基(か性ソーダ)の滴定曲線ならびに示差曲線について考察したのであるがいずれの極の組合せも満足すべき結果が得られたのである。本報告においては引続き上述せる各四組の双金属電極を使用して強酸(塩酸)—弱塩基(アンモニア水)および強塩基(か性ソーダ)—弱酸(酢酸)の各滴定曲線ならびに滴定における極の選択に付いて考察するものである。この研究に関してはたとへば Furman および Low²は W-Ni 電極を使用し、また Dietrich および Bender³は濃度 1N—1/1000N 間において W-Ni, W-Ag 電極を使用して其の良否を論じている。

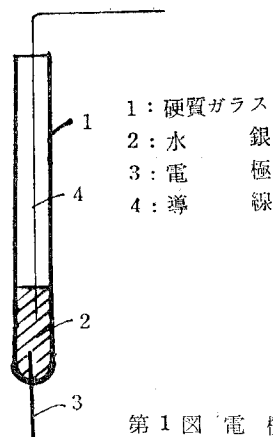
1 上野, 太刀川: 室工大研報, 2, 153 (1955)

2 N. H. Furman and G. W. Low: J. Am. Chem. Soc., 53, 1310 (1933)

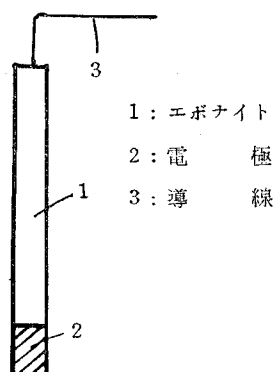
3 H. G. Dietrich and P. L. Bender: Anal. Chem., 13, 105 (1941)

Ⅱ 実験装置および方法

本実験に使用した塩酸，苛性ソーダ，酢酸，アンモニア水はそれぞれ一級品（関東化学）を用い所要濃度 1N, 1/10N, 1/100N とした。また，使用した電極は Fig. 1, 2 に図示せしめるとし。（電極の中白金，タングステン，ニッケル，銀は Fig. 1 に属しアンチモンは Fig. 2 に属す）なお，各電極の寸法は次のごとし。



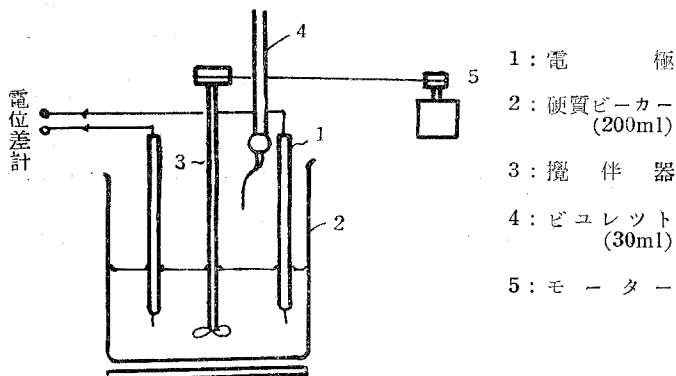
第 1 図 電 極



第 2 図 電 極

白金：0.91mm(直径) × 15mm(長さ). ニッケル：0.75mm(直径) × 18mm(長さ).
銀：1.43mm(直径) × 17mm(長さ). アンチモン：8.1mm(直径) × 15mm(長さ).
タングステン：0.52mm(直径) × 20mm(長さ)。

電極は滴定ごとにエメリーペーパー 0/3 で良く研磨してからベンジンにて洗滌，濾紙にてふきとった。滴定装置は Fig. 3 のごとくであり，その実施要領は次の通りである。まず滴定される酸あるいは塩基溶液 50ml. を 200ml. のビーカーにピペットにて正確に取り，使用電極ならびに攪拌器を入れて攪拌する。電位差測定は島津 K-2 型精密級電位差計を用い電位が安定するのを待ち，初め 10ml. ごとに終点付近においては 0.1 ~ 0.05ml. ごとに行つた。また



第 3 図 滴 定 装 置

電位差滴定法による終点と指示薬による終点(強塩基—弱酸の場合はフェノールフタレンおよびチモールブルー—また強酸—弱塩基の場合はメチルレッドおよびメチルオレンジの指示薬を使用した⁴⁾)と比較し検討した。なお, Bender等は密閉容器を用い窒素ガス雰囲気で行つたのであるが吾々はその様な特殊装置を用いず普通の滴定法(空气中)で行つた。一回の滴定所要時間は大体30分前後にて室温($18^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$)において行つた。

III 実験結果および所見

滴定曲線において縦軸は電位差(mV.: millivolt), 横軸は滴下せる酸あるいは塩基の使用量(ml. milliliter)を表わしており, また示差曲線においては縦軸は0.1ml. 当りの電位差変化 ΔE (mV. millivolt), 横軸は滴下量(ml. milliliter)を表わす。なお電極の右肩上に付してある+(プラス)の記号は其の組の極性を表わしている。次に $\text{Pt}^{+}-\text{Ni}$, $\text{Pt}^{+}-\text{Ag}$, $\text{Pt}^{+}-\text{W}$, $\text{Pt}^{+}-\text{Sb}$ の順に其の結果に付いて考察する。

I) $\text{Pt}^{+}-\text{Ni}$

$\text{Pt}^{+}-\text{Ni}$ 極使用の際, 強酸(塩酸)—弱塩基(アンモニア水)に対する滴定曲線(アンモニア水を塩酸で滴定)および示差曲線, ならびに逆滴定曲線(塩酸をアンモニア水で滴定)および示差曲線は Fig. 4, 5, 6, 7 ならびに Fig. 8, 9, 10, 11 に示せるごとし。また, 強塩基(か性ソーダ)—弱酸(酢酸)に対する滴定曲線(酢酸をか性ソーダで滴定)および示差曲線ならびに逆滴定曲線(か性ソーダを酢酸で滴定)および示差曲線は Fig. 12, 13, 14, 15 ならびに Fig. 16, 17, 18, 19 に示せるごとし。

まず塩酸—アンモニア水滴定曲線および逆滴定曲線より明らかなるごとく酸定量的場合, アルカリの滴下量の増加とともに電位は漸次降下し終点において急激な変化を表わした。また, アルカリ定量的場合は酸定量的場合とは逆に酸の滴下量増加とともに電位は上昇し, 終点において急激な上昇を示した。次に 1N, 0.1N, 0.01N 溶液における最高電位変化を示す。

	1N	0.1N	0.01N
アンモニア水を塩酸で滴定した場合	80~100mV.	50~60mV.	30~40mV.
塩酸をアンモニア水で滴定した場合	80~100mV.	40~60mV.	20~50mV.

一方か性ソーダ—酢酸滴定の場合, その滴定曲線および逆滴定曲線より明らかなるごとく, 酸定量的場合はアンモニア水—塩酸滴定と同様にアルカリ滴下量増加とともに電位は漸次降下し終点において急激な変化を示し, またアルカリ定量的場合は酸滴下量増加とともに電位は次

4 I. M. Kolthoff and E. B. Sandell: "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis," Macmillan Company, New York, 1936, P. 435

第に上昇し、終点において急激に電位は上昇した。次に 1N, 0.1N, 0.01N 溶液における最高電位変化を示す。

	1N	0.1N	0.01N
酢酸をか性ソーダで滴定した場合	80~100mV.	50~60mV.	10~20mV.
か性ソーダを酢酸で滴定した場合	50~60mV.	30~50mV.	10~20mV.

塩酸、酢酸溶液中の電位にか性ソーダ、アンモニア水溶液中における電位より高く、か性ソーダ—塩酸滴定の場合終点における電位変化はアルカリ定量の方が酸定量より大きかった。しかし、塩酸—アンモニア水およびか性ソーダ—酢酸の両滴定の場合にはそれ程目立つた差は認められなかった。だが前者においてはアルカリ定量、後者においては酸定量の方が幾分大きい電位変化を示した。またその変化の大きさも 1N, 0.1N, 0.01N の濃度の順であつた。

II) Pt⁺—Ag

Pt⁺—Ag 極使用の際、強酸（塩酸）—弱塩基（アンモニア水）に対する滴定曲線（アンモニア水を塩酸で滴定）および示差曲線ならびに逆滴定曲線（塩酸をアンモニア水で滴定）および示差曲線はそれぞれ Fig.20, 21, 22, 23 および Fig.24, 25, 26, 27 に示せるごとし。また、強塩基（か性ソーダ）—弱酸（酢酸）に対する滴定曲線（酢酸をか性ソーダで滴定）および示差曲線ならびに逆滴定曲線（か性ソーダを酢酸で滴定）および示差曲線は Fig. 28, 29, 30, 31 および Fig.32, 33, 34, 35 に示せるごとし。

塩酸—アンモニア水滴定の場合、その滴定曲線および逆滴定曲線より明らかなごとく、酸定量の場合はアルカリ滴下量増加とともに漸次電位は降下し終点において最高電位変化を示した。またアルカリ定量の場合は酸滴下量増加とともに電位は増し終点において最高電位変化を示した。次に 1N, 0.1N, 0.01N 溶液における最高電位変化を示す。

	1N	0.1N	0.01N
アンモニア水を塩酸で滴定した場合	80~100mV.	30~50mV.	20~30mV.
塩酸をアンモニア水で滴定した場合	100~120mV.	50~80mV.	20~30mV.

一方、か性ソーダ—酢酸滴定の場合はその滴定曲線および逆滴定曲線より明らかなごとく、酸定量の場合はアルカリ滴下量増加とともに漸次降下し、終点において急激に電位は降下した。また、アルカリ定量の場合は前とは逆に酸滴下量増加とともに次第に電位は上昇し、終点において急激に電位上昇を示した。次に 1N, 0.1N, 0.01N 溶液における最高電位変化を示す。

	1N	0.1N	0.01N
酢酸をか性ソーダで滴定した場合	30~60mV.	30~40mV.	10~20mV.
か性ソーダを酢酸で滴定した場合	30~50mV.	20~30mV.	10~20mV.

Ⅲ) $Pt^{+}-W$

$Pt^{+}-W$ 極使用の際, 強酸(塩酸)—弱塩基(アンモニア水)に対する滴定曲線(アンモニア水を塩酸で滴定)および示差曲線ならびに逆滴定曲線(塩酸をアンモニア水で滴定)および示差曲線はそれぞれ Fig. 36, 37, 38, 39 および Fig. 40, 41, 42, 43 に示せるごとし。

また, 強塩基(か性ソーダ)—弱酸(酢酸)に対する滴定曲線(酢酸をか性ソーダで滴定)および示差曲線ならびに逆滴定曲線(か性ソーダを酢酸で滴定)および示差曲線は Fig. 44, 45, 46, 47 および Fig. 48, 49, 50, 51 に示せるごとし。

まず, 塩酸—アンモニア水滴定の場合, その滴定曲線および逆滴定曲線より明らかなごとく酸定量の場合はアルカリ滴下量増加とともに漸次電位は上昇し終点において急激に降下した。またアルカリ定量の場合, 初めは酸定量と同様に酸の滴下量増加とともに漸次電位は増加し終点において前とは逆に急激に上昇した。次に 1N, 0.1N, 0.01N 溶液における最高電位変化を示す。

	1N	0.1N	0.01N
アンモニア水を塩酸で滴定した場合	40~50mV.	20~30mV.	10~20mV.
塩酸をアンモニア水で滴定した場合	50~60mV.	30~40mV.	10~20mV.

一方か性ソーダ—酢酸滴定した場合, その滴定曲線および逆滴定曲線より明らかなごとく酸定量の場合はアルカリ滴下量増加とともに塩酸—アンモニア水滴定の時とは逆に電位は漸次降下し終点において急激に電位降下を示した。またアルカリ定量の場合は酸定量の場合と同様に酸滴下量増加とともに電位は徐々に降下し, 終点において急激に電位の上昇を示した。次に 1N, 0.1N, 0.01N 溶液における最高電位変化を示す。

	1N	0.1N	0.01N
酢酸をか性ソーダで滴定した場合	30~40mV.	20~30mV.	10~20mV.
か性ソーダを酢酸で滴定した場合	30~40mV.	20~30mV.	10~20mV.

Ⅳ) $Pt^{+}-Sb$

$Pt^{+}-Sb$ 極使用の際, 強酸(塩酸)—弱塩基(アンモニア水)に対する滴定曲線(アンモニア水を塩酸で滴定)および示差曲線ならびに逆滴定曲線および示差曲線は Fig. 52, 53, 54, 55 および Fig. 56, 57, 58, 59 に示せるごとし。

また, 強塩基(か性ソーダ)—弱酸(酢酸)に対する滴定曲線(酢酸をか性ソーダで滴定)および示差曲線ならびに逆滴定曲線(か性ソーダを酢酸で滴定)および示差曲線は Fig. 60, 61, 62, 63 および Fig. 64, 65, 66, 67 に示せるごとし。

塩酸—アンモニア水滴定の場合, その滴定曲線および逆滴定曲線より明らかなごとく, 酸

定量の場合はアルカリ滴下量増加とともに漸次電位は増加し終点前 1~2ml. 附近より降下し終点において急激に電位降下を示し、その後再び電位は増加した。またアルカリ定量の場合、初め酸定量の場合とは逆に酸滴下量増加とともに漸次電位は降下し、終点において急激に降下を示した。次に 1N, 0.1N, 0.01N 溶液における最高電位変化を示す。

	1N	0.1N	0.01N
アンモニア水を塩酸で滴定した場合	60~80mV.	20~30mV.	10mV. 前後
塩酸をアンモニア水で滴定した場合	50~70mV.	20~30mV.	10mV. 前後

一方か性ソーダ-酢酸滴定の際、その滴定曲線および逆滴定曲線より明らかなごとく、酸定量の場合アルカリ滴下量増加とともに漸次電位が降下して終点において急激な電位降下を示した。また、アルカリ定量の場合は酸定量の場合と同様に酸滴下量増加とともに漸次電位は降下し、終点において急激に電位上昇を示した。次に 1N, 0.1N, 0.01N 溶液における最高電位変化を示す。

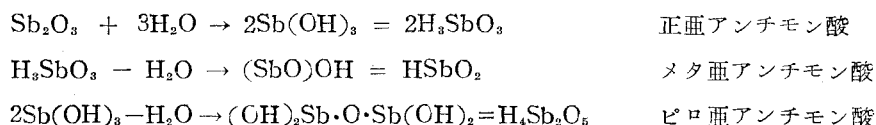
	1N	0.1N	0.01N
酢酸をか性ソーダで滴定した場合	10~20mV.	10mV. 前後	5~10mV.
か性ソーダを酢酸で滴定した場合	10~20mV.	10mV. 前後	5~10mV.

以上 Pt^+-Ni , Pt^+-Ag , Pt^+-W , Pt^+-Sb の各組合せの滴定曲線および逆滴定曲線ならびに示差曲線につき考察したのであるが、総合して見ると Pt^+-Ni , Pt^+-Ag は塩酸-アンモニア水滴定あるいはか性ソーダ-酢酸滴定のいずれの場合も正規の滴定曲線を描きまた終点における $\Delta E/\Delta ml$ も Pt^+-W , Pt^+-Sb よりも大きく 1N, 0.1N, 0.01N 各溶液において終点判定が容易であつた。これはか性ソーダ-塩酸滴定の場合と同じく良い結果をもたらした。また、 Pt^+-W , Pt^+-Sb は前二者とは異なる形の滴定曲線を示し、 $\Delta E/\Delta ml$ も小さかつた。しかし 1N, 0.1N 溶液では終点判定は明確に認められたが 0.01N 溶液では 10mV. 以下で大きな変化も示さず困難な時があつた。(特に Pt^+-Sb 極を使用してか性ソーダ-酢酸滴定を行つた場合)

滴定曲線の形から分るごとく電位差は差異があるが Pt^+-Ni と Pt^+-Ag また Pt^+-W と Pt^+-Sb とはそれぞれ同じ傾向をもっている様に推察される。

ただし Pt^+-Sb 極を用いてアンモニア水を塩酸で滴定を行つた際、終点において Pt^+-W 極使用の時と同様に電位は上昇すべきなのに降下した。(勿論電位は降下しても終点の判定は可能であつた) これはアンチモン電極は金属アンチモンとしてでなくむしろ表面に生成された酸化物 Sb_2O_3 により電位差を生ずると考えられており、この酸化物は両性であること、また

Sb_2O_3 は次の様な反応を行うと考えられる。⁵



上記反応より生ずる SbO_2^- , SbO_3^{3-} , 等の生成イオン, 溶液中に溶存せる酸素等に基因するものと推察されるがなお十分に検討する必要がある。

酸溶液あるいは塩基溶液中の電位差は各滴定ごとに異つた値を示したりまたその電位の安定性は研磨面の状態, 溶存酸素, 攪拌速度, 温度等⁶ によるものと考えられる。また, ニツケル, タングステン, アンチモンの各電極は塩酸—カ性ソーダ滴定の場合と同様酸, 塩基溶液漬浸後, 表面は黒色薄膜で被覆されまた銀電極も極面は輝きを失つていた。前述せるごとくこの生成膜が電極として重要な役割を演じまた極の安定性もこの薄膜と酸あるいは塩基および滴定により生じた塩等の平衡状態により決定されるであらうが, ニツケル, 銀電極は安定性があり一方, タングステン, アンチモン電極は前二者に比較して不安定であつた。

終点における $\Delta E/\Delta \text{ml}$ は 1N, 0.1N, 0.01N の順であつた。また攪拌速度の遅速により $\Delta E/\Delta \text{ml}$ は 2~10mV. におよび低濃度すなわち $\Delta E/\Delta \text{ml}$ の小さい場合はなるべく速度は一定にすべきである。

IV 結 言

塩酸—カ性ソーダ滴定の場合と同様, 滴定曲線より明らかなるごとく終点における $\Delta E/\Delta \text{ml}$ の大小はあるけれども $\text{Pt}^+ - \text{Ni}$ と $\text{Pt}^+ - \text{Ag}$ および $\text{Pt}^+ - \text{W}$ と $\text{Pt}^+ - \text{Sb}$ はそれぞれ同一傾向をもっている。また, 前二者は強酸—弱塩基滴定, 強塩基—弱酸滴定のいずれも良い結果がえられたが, 後二者は前二者に比較して劣つていた。

1N, 0.1N, 0.01N の三濃度についてのみ行つたのであるが, 終点における $\Delta E/\Delta \text{ml}$ は 1N, 0.1N 溶液では明確に表われた。しかし 0.01N 溶液では明瞭ではなかつた。攪拌速度の遅速についても出来るだけ一定速度にすべきであり, また滴定使用前の極面の処理についても十二分に注意を払う様留意すべきである。

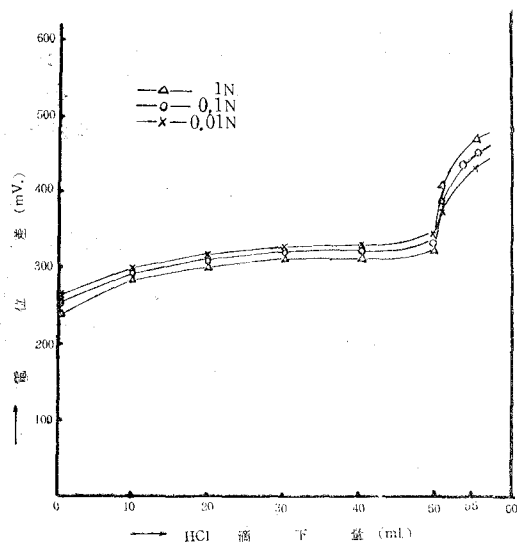
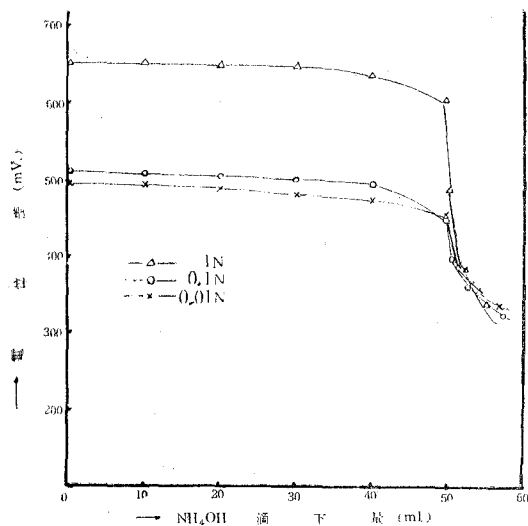
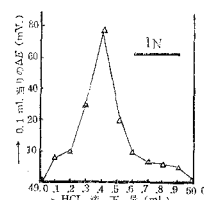
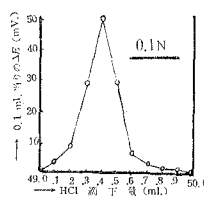
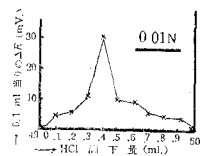
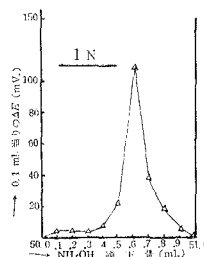
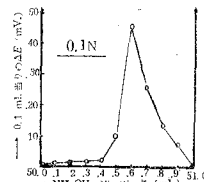
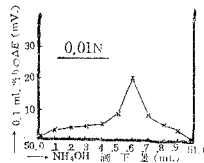
最後に本研究の一部を担当した工学士村田全君に深甚なる感謝の意を表する次第である。

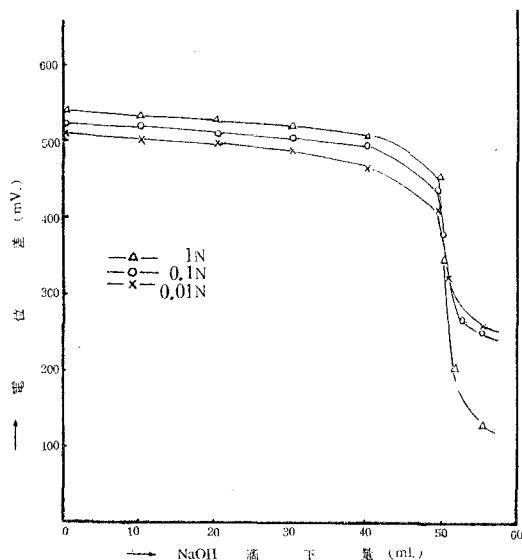
(昭和31年4月, 日本化学会第9年会講演)

(昭和31年3月27日受理)

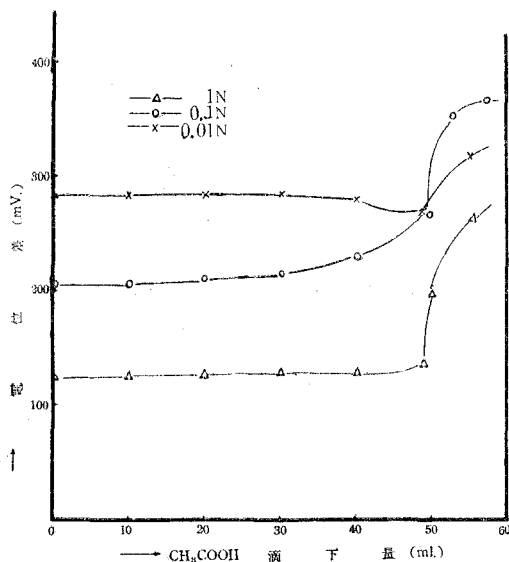
5 高木誠司: 定性分析化学上巻 P.185

6 G. A. Perley: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11. 319 (1939)

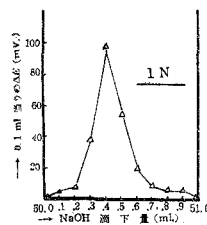
第4図 Pt⁺-Ni滴定曲線第8図 Pt⁺-Ni滴定曲線第5図 示差曲線 (Pt⁺-Ni)第6図 示差曲線 (Pt⁺-Ni)第7図 示差曲線 (Pt⁺-Ni)第9図 示差曲線 (Pt⁺-Ni)第10図 示差曲線 (Pt⁺-Ni)第11図 示差曲線 (Pt⁺-Ni)



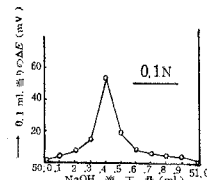
第12図 $Pt^+ - Ni$ 滴定曲線



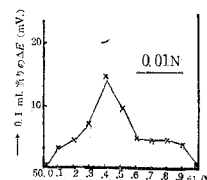
第16図 $Pt^+ - Ni$ 滴定曲線



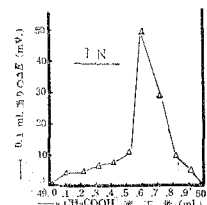
第13図 示差曲線 ($Pt^+ - Ni$)



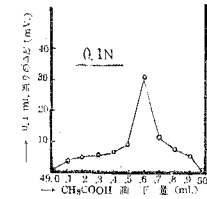
第14図 示差曲線 ($Pt^+ - Ni$)



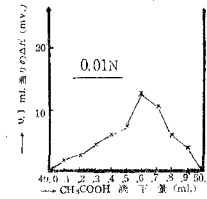
第15図 示差曲線 ($Pt^+ - Ni$)



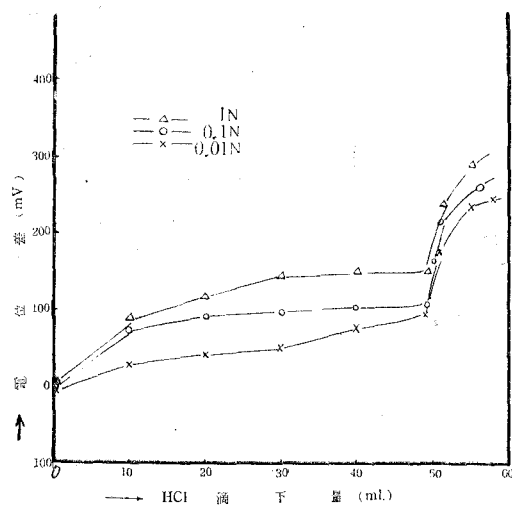
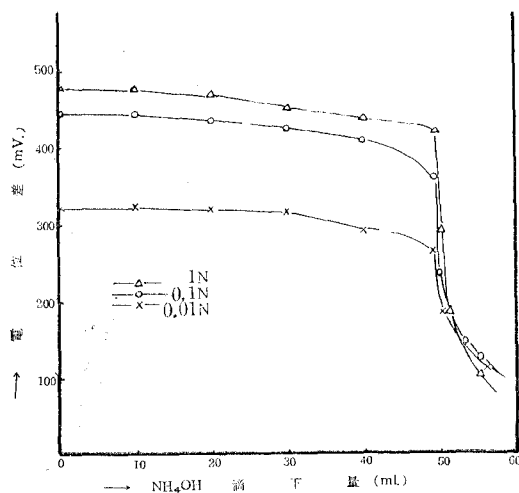
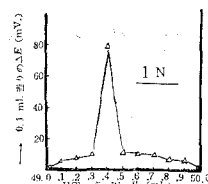
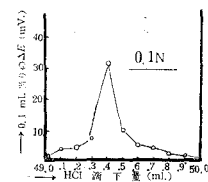
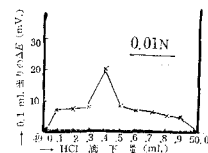
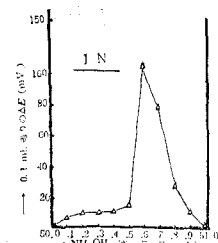
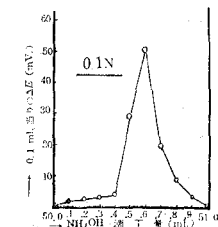
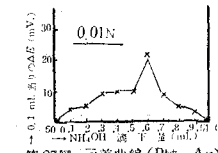
第17図 示差曲線 ($Pt^+ - Ni$)

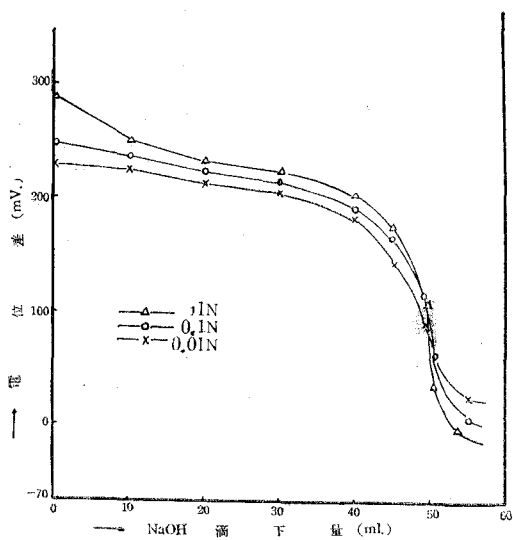


第18図 示差曲線 ($Pt^+ - Ni$)

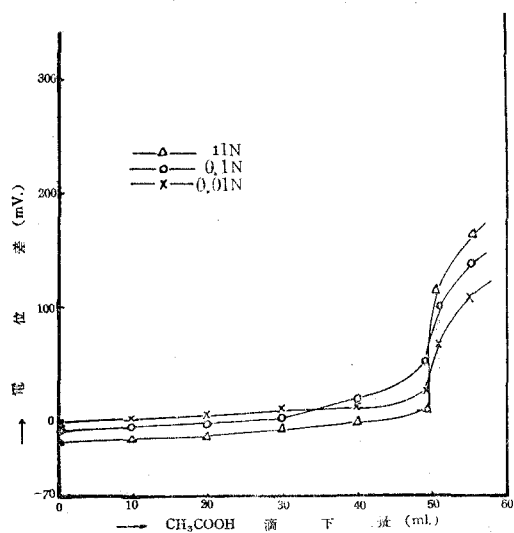


第19図 示差曲線 ($Pt^+ - Ni$)

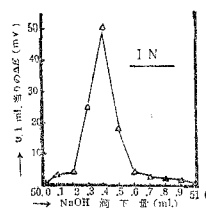
第20図 $\text{Pt}^+ - \text{Ag}$ 滴定曲線第24図 $\text{Pt}^+ - \text{Ag}$ 滴定曲線第21図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{Ag}$)第22図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{Ag}$)第23図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{Ag}$)第25図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{Ag}$)第26図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{Ag}$)第27図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{Ag}$)



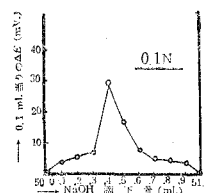
第28図 Pt⁺-Ag滴定曲線



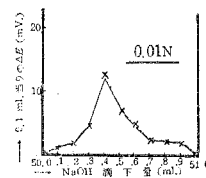
第32図 Pt⁺-Ag滴定曲線



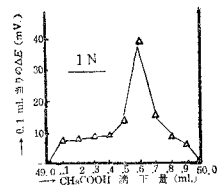
第29図 示差曲線 (Pt⁺-Ag)



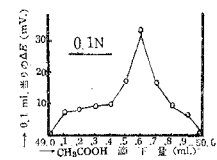
第30図 示差曲線 (Pt⁺-Ag)



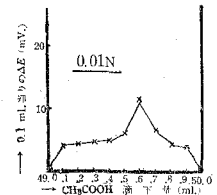
第31図 示差曲線 (Pt⁺-Ag)



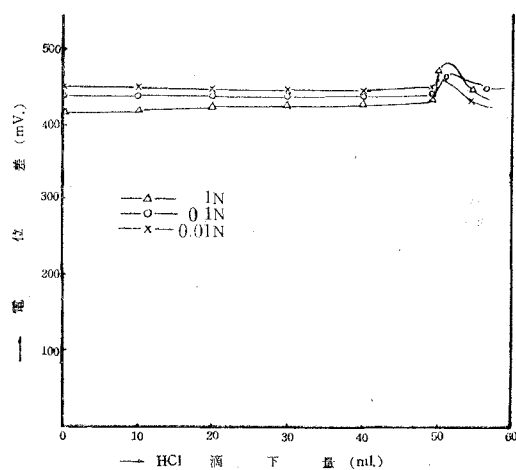
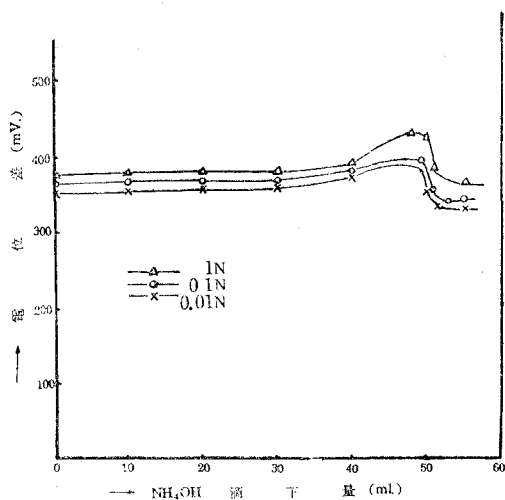
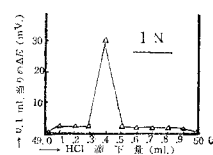
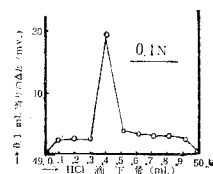
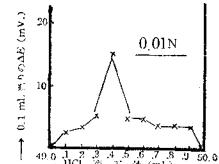
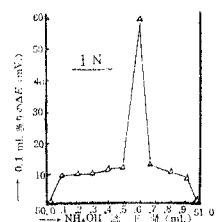
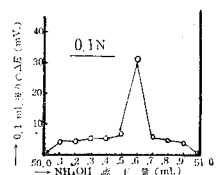
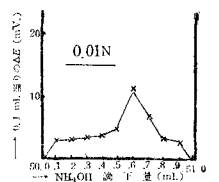
第33図 示差曲線 (Pt⁺-Ag)

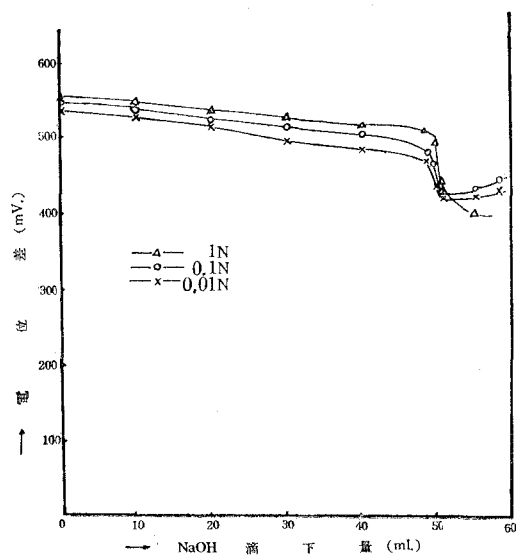


第34図 示差曲線 (Pt⁺-Ag)

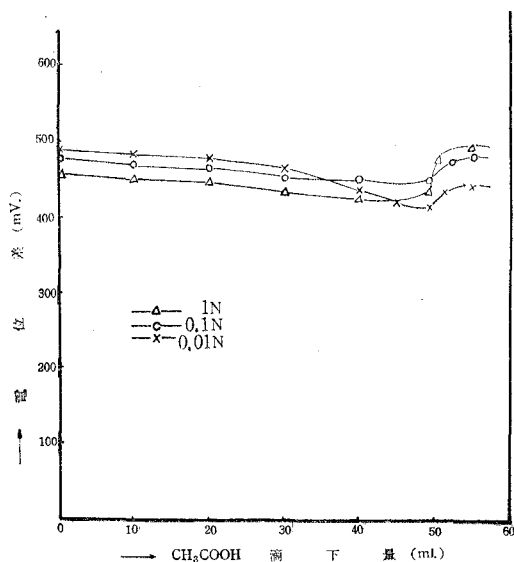


第35図 示差曲線 (Pt⁺-Ag)

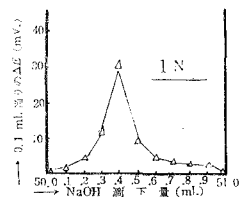
第36図 $\text{Pt}^+ - \text{W}$ 滴定曲線第40図 $\text{Pt}^+ - \text{W}$ 滴定曲線第37図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{W}$)第38図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{W}$)第39図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{W}$)第41図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{W}$)第42図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{W}$)第43図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{W}$)



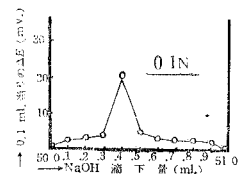
第44図 Pt^+-W 滴定曲線



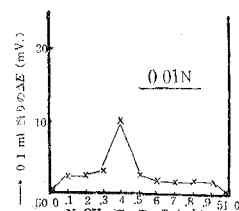
第48図 Pt^+-W 滴定曲線



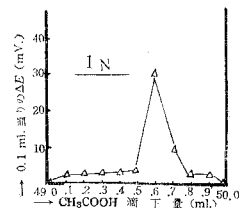
第45図 示差曲線 (Pt^+-W)



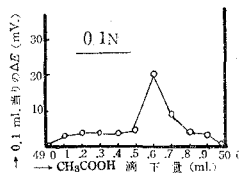
第46図 示差曲線 (Pt^+-W)



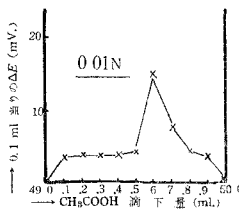
第47図 示差曲線 (Pt^+-W)



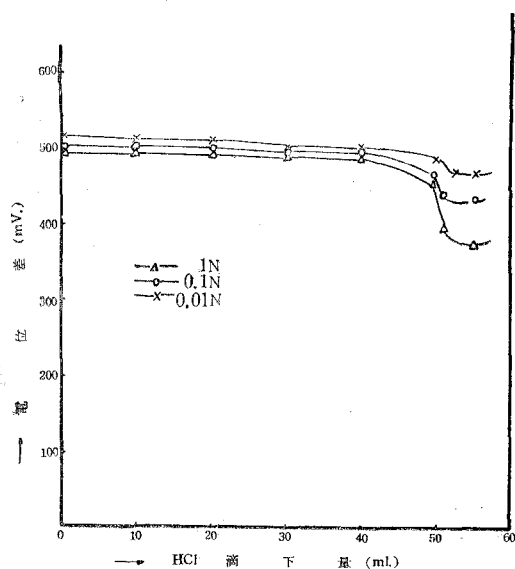
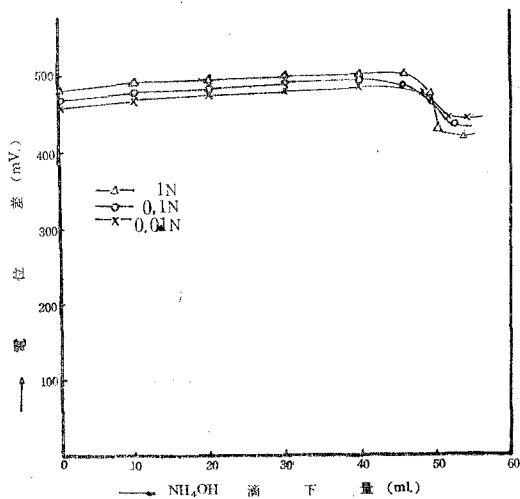
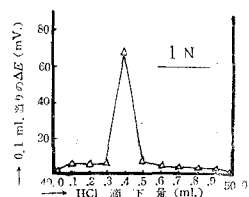
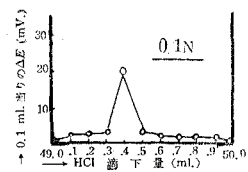
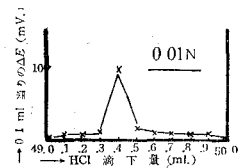
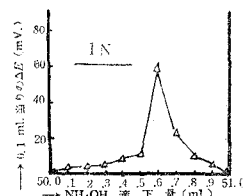
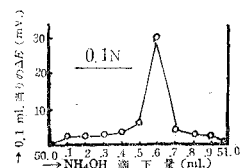
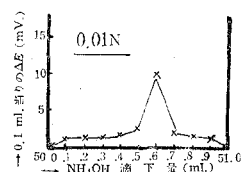
第49図 示差曲線 (Pt^+-W)

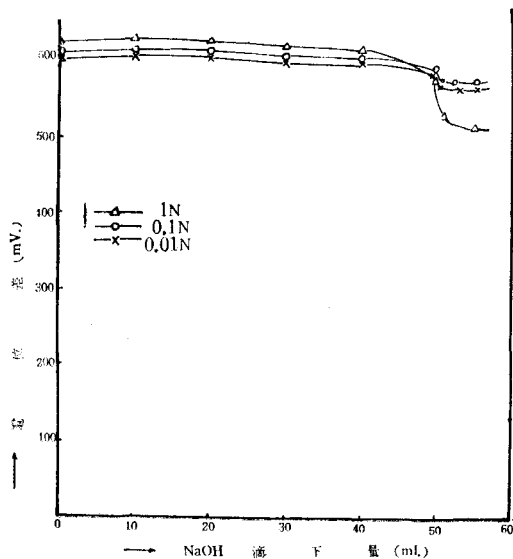


第50図 示差曲線 (Pt^+-W)

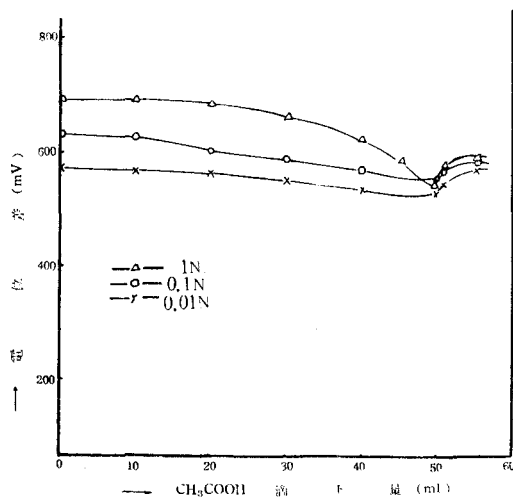


第51図 示差曲線 (Pt^+-W)

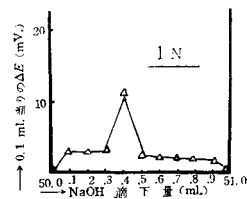
第52図 $\text{Pt}^+ - \text{Sb}$ 滴定曲線第56図 $\text{Pt}^+ - \text{Sb}$ 滴定曲線第53図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{Sb}$)第54図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{Sb}$)第55図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{Sb}$)第57図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{Sb}$)第58図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{Sb}$)第59図 示差曲線 ($\text{Pt}^+ - \text{Sb}$)



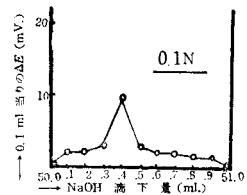
第60図 Pt⁺—Sb滴定曲線



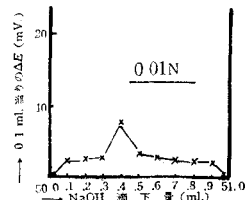
第64図 Pt⁺—Sb滴定曲線



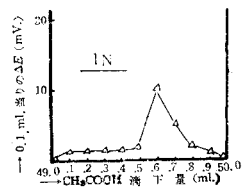
第61図 示差曲線 (Pt⁺—Sb)



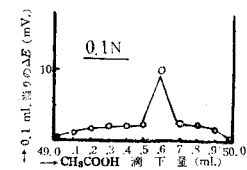
第62図 示差曲線 (Pt⁺—Sb)



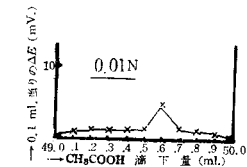
第63図 示差曲線 (Pt⁺—Sb)



第65図 示差曲線 (Pt⁺—Sb)



第66図 示差曲線 (Pt⁺—Sb)



第67図 示差曲線 (Pt⁺—Sb)