室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

ヒドラジンの電位差滴定

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 太刀川, 哲平, 上野, 幸三, 柏木, 民次郎 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3172

ヒドラジンの電位差滴定*

太刀川哲平・上野幸三・柏木民次郎

Potentiometric Titration of Hydrazine

Tetsuhei Tachikawa, Kozo Ueno
and Tamijiro Kashiwagi

Abstract

The titration of hydrazine with iodine was potentiometrically carried out by use of six bimetallic electrode couples; platinum-silver, platinum-tungusten, platinum-molybdenum, platinum-palladium, platinum-nickel and platinum-tantalum. The titration curves were constructed and the magnitudes of the potential change at the end point were obtained. The influences of the amount of sodium bicarbonate on them were also investigated.

Platinum-silver couple represented an S-shaped titration curve and the potential at the end point increased abruptly. On the other hand, the other five couples showed the titration curve with a peak and the potential at the end point increased suddenly like the above-mentioned couple.

The magnitudes of potential change at the end point for all couples showed a tendency to decrease in proportion to the increase of added sodium bicarbonate.

The samples containing hydrazine sulfate in the range of 3.2 to 32 mg per 50 mℓ solution can be directly determined satisfactorily by this method.

I. 緒　　論

一般に，ヒドラジンは酸性あるいはアルカリ性溶液中において，臭素酸塩，ヨウ素，ヨウ素酸塩などの酸化滴定法により定量されている。Krishna Rao[1] らは硫酸第二セリウムを用い硫酸酸性溶液において硫酸マンガンあるいは硫酸クロムを触媒として電位差滴定法により滴定可能なことを見出すとともに，その滴定条件などについて検討を加えている。しかし，双金属極を用いた電位差滴定法によりその定量を試みた報告はあまり見当らない。

従って，前報に引き続き，6組合わせの双金属電極すなわち，白金—タングステン，白金—モリブデン，白金—パラジウム，白金—ニッケル，白金—銀および白金—タンタルを用い，電位差法によりヒドラジンのヨウ素滴定を試み，滴定の可能性および滴定可能な場合，おのおのの組合わせはどのような滴定曲線を示すかまた終点における電位変化 ($\Delta E/\Delta V$) の大きさを求めた。さらに，炭酸水素ナトリウム添加量の滴定曲線の形および終点における $\Delta E/\Delta V$ の大きさにおよぼす影響につき比較検討を加え，知見をえたので報告する。

* 本報を双金属極電位差滴定法における電極についての第13報とする。

II. 実　　験

II·1 試　　薬

II·1·1 ヨウ素溶液

0.1 N ヨウ素溶液は常法のように，特級試薬（関東化学）ヨウ素約 12.7 g をはかり取り，これを 1 ℓ のメスフラスコ中でヨウ化カリウム約 40 g を水 100 mℓ に溶解したものに加え，よくふりまぜて溶解後，水で 1 ℓ に希釈した。0.01 N ヨウ素溶液も同じ要領で調製した。

II·1·2 硫酸ヒドラジン溶液

0.025 M 硫酸ヒドラジン溶液は特級試薬硫酸ヒドラジン（$(NH_2)_2H_2SO_4$，和光純薬）3.253 g を正確にはかり取り水で 1 ℓ にした。0.0025 M 硫酸ヒドラジン溶液は 0.025 M 溶液と同じ要領で調製した。

II·1·3 炭酸水素ナトリウム

特級試薬炭酸水素ナトリウム（和光純薬）をそのまま用いた。

II·2 電　　極

本実験に使用した電極の寸法はつぎのとおりである。（ただし，直径×長さ，mm）。白金：1×20 mm，モリブデン：1.1×17 mm，銀：1.1×11 mm，タンタル：1×16 mm，パラジウム：1×17 mm，ニッケル：0.6×4 mm，タングステン：0.5×20 mm。

おのおのの電極は滴定ごとにエメリー研磨紙 0/5～0/6 でよくみがいたのち，ベンゼンで洗い，口紙でふきとった。

II·3 装　　置

島津 K-2 型精密級電位差計。

II·4 電位差測定要領

硫酸ヒドラジン溶液 10 mℓ を 200 mℓ ビーカーにとり，水を加えて全容を 50 mℓ とし，これに炭酸水素ナトリウムを加えた。なお炭酸水素ナトリウムの添加量は 0.025 M 硫酸ヒドラジン溶液の場合，2～5 g，0.0025 M 溶液の場合 0.1～0.2 g であった。

これらの調製溶液の pH はつぎのとおりである。

0.025 M 溶液：　原液（S で表わす）；1.90，S＋水 40 mℓ ＋$NaHCO_3$ 2 g；7.96；S＋水 40 mℓ ＋$NaHCO_3$ 5 g；8.02

0.0025 M 溶液：　原液；2.65，S＋水 40 mℓ＋$NaHCO_3$ 0.1 g；7.94，S＋水 40 mℓ＋$NaHCO_3$ 0.2 g；8.07

電位は上述のように調製した試料溶液にあらかじめ処理をした電極をいれ，電位がほぼ安定してから，最初 1 mℓ，終点付近において 0.02 mℓ 滴下ごとに測定した。とくに終点付近においては反応速度が遅いので，測定時間間隔を 1～2 分とした。また，滴定中は磁気かきまぜ機で

一定速度でかきまぜた。1回の滴定所要時間は15～20分であった。

III. 実験結果および考察

III·1 滴定曲線

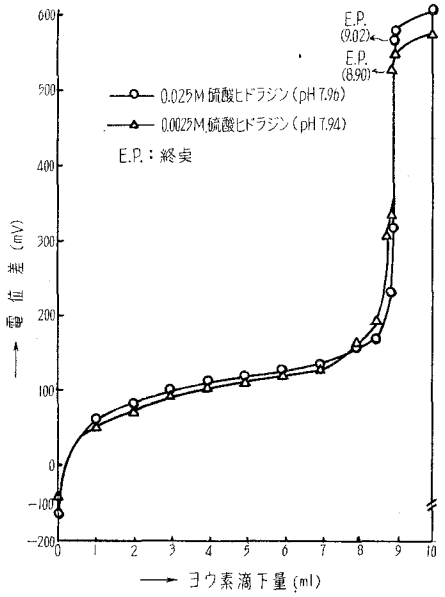
滴定はII·4の項で述べたように調製した試料溶液すなわち，0.025 Mおよび0.0025 M硫酸ヒドラジン溶液を0.1 Nおよび0.01 Nヨウ素溶液でそれぞれ行なった。6組合わせの滴定開始あるいは滴定中の電位は滴定のつど一定の値を示さず，数mVから50 mV位の範囲の差があった。しかし，終点はよく一致し，また，前述の電位の違いに応じ滴定曲線の再現性があった。滴定曲線において，電位が正を示す場合，おのおのの組合わせの白金極が電位差計に対して＋(プラス側)に接続され，また，負の場合はその極性が逆になったことを示す。

硫酸ヒドラジンは過剰の炭酸水素ナトリウム存在下でヨウ素とつぎのように反応する[2]。

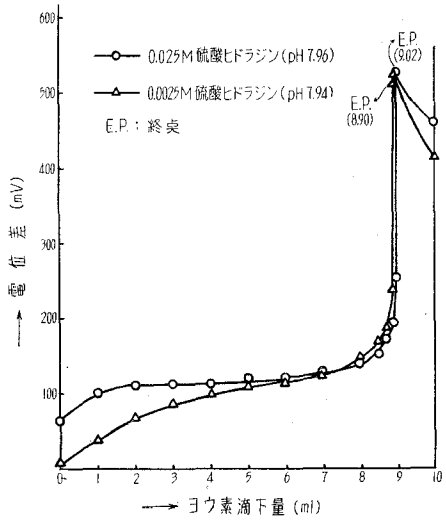
$$(NH_2)_2H_2SO_4+2I_2+6NaHCO_3 = N_2+6CO_2+4NaI+Na_2SO_4+6H_2O$$

滴定曲線は6組合わせいずれも0.025 Mおよび0.0025 Mヒドラジン溶液に炭酸水素ナトリウム2 gおよび0.1 g添加した場合のみを示した。すなわち，滴定曲線の形は炭酸水素ナトリウムの添加量を増しても同じであったので(電位の差はあるが)省略した。

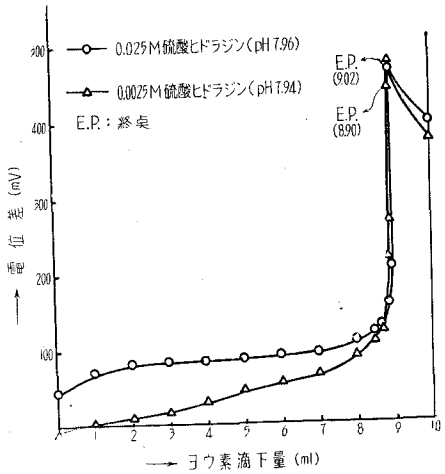
つぎに，白金－銀，白金－タングステン，白金—モリブデン，白金—パラジウム，白金—ニッケルおよび白金—タンタルの滴定曲線を示すと，図-1, 2, 3, 4, 5および図-6のとおりである。



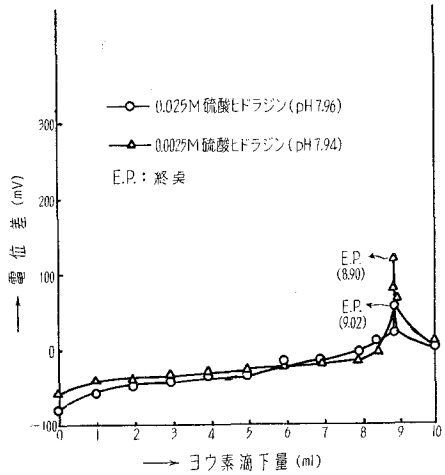
図—1 Pt-Ag 滴定曲線



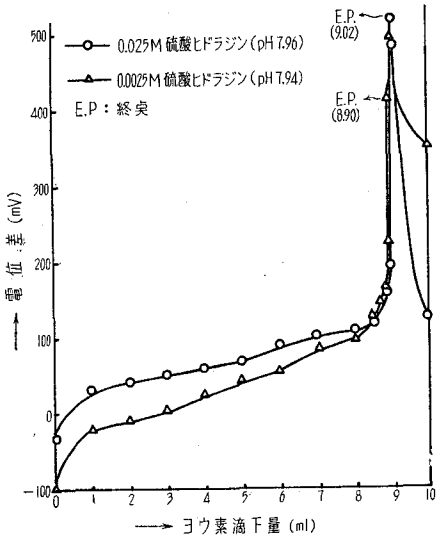
図—2 Pt-W 滴定曲線



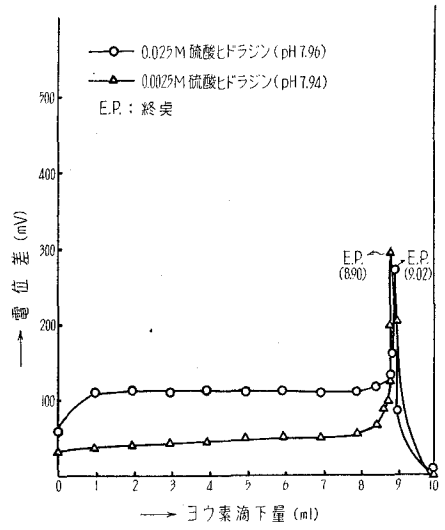
図—3 Pt-Mo 滴定曲線



図—4 Pt-Pd 滴定曲線



図—5 Pt-Ni 滴定曲線



図—6 Pt-Ta 滴定曲線

図より分るように，白金—銀の組合わせのみがS字形の滴定曲線を示し，ほかの5組合わせはすべてピーク形曲線を示した。前報[3]のチオ硫酸ナトリウムをヨウ素により滴定した場合あるいはその逆滴定の場合の結果と比較すると，白金—タンタルおよび白金—パラジウムの2組合わせをのぞいて，ほかの組合わせはほぼ同じ形の滴定曲線の形を示した。このように，白金—タンタルおよび白金—パラジウムの組合わせがその形を異にするのはおそらく，滴定中における組成の変化しつつある溶液とタンタル極あるいはパラジウム極が平衡に達するまでの時間あるいは表面の吸着状態が異なるためと考えられる。この点については今後検討を加えたい。

III·2　終点における電位変化の大きさ

白金—銀，白金—タングステン，白金—モリブデン，白金—パラジウム，白金—ニッケルおよび白金—タンタルの6組合わせを用い，0.025 M および 0.00 25 M 硫酸ヒドラジン溶液を滴定した際，えられた終点における電位変化の大きさを示すと，表-1 のとおりである。

表—1　終点における電位変化の大きさ　($\Delta E/\Delta V$: mV, ΔV: 0.02 mℓ)

濃　度	$NaHCO_3$	極名					
		白金—銀	白金—タングステン	白金—モリブデン	白金—パラジウム	白　金—ニッケル	白　金—タンタル
0.025 M	2 g	250～280	200～250	220～280	20～30	290～320	90～120
	5 g	180～220	150～200	200～230	10～20	290～320	80～120
0.0025 M	0.1 g	200～220	200～220	160～190	30～50	160～200	90～120
	0.2 g	170～190	180～200	150～190	30～50	160～200	90～120

表-1 の示すように，白金—ニッケル，白金—銀，白金—モリブデンおよび白金—タングステンの各組合わせはよく，白金—タンタルの組合わせはこれらにつぎ，白金—パラジウムの組合わせはあまり大きな変化を示さなかった。

炭酸水素ナトリウムの添加量を増加すると，概して，終点における電位変化の大きさは小さくなる傾向を示した。Kolthoff[4] はヒドラジンのヨウ素滴定の際，あまり過剰の炭酸水素ナトリウムの添加はヒドラジンを分解するため，低い値がえられるので，さけるように述べており，その適当は約 0.1 N ヒドラジン溶液 25 mℓ に対して 0.5～1 g といっている。しかし，硫酸ヒドラジンの場合，0.025 M 溶液においてはその添加量 2～5 g の範囲では終点はよく一致した。一方，0.0025 M 溶液においては 0.1～0.2 g の添加量の範囲ではよい結果がえられた。しかし，0.5 g 以上添加の場合は終点が滴定のたび異なり，かつ，低い値を示した。

白金—パラジウムの組合わせにおいて，前報[5] のアンチモン(III)およびヒ素(III)のヨウ素法による滴定の場合と同様，0.0025 M 溶液の終点における電位変化の大きさは 0.025 M 溶液のそれより大きかった。この理由についてはさらに検討を加えたい。ほかの5組合わせは炭酸水素ナトリウム添加量の違いはあるが，0.025 M 溶液の $\Delta E/\Delta V$ の大きさの方が 0.0025 M 溶液のそれよりやや大きい傾向を示した。

終点の位置は白金—タングステン，白金—モリブデンおよび白金—ニッケルのおのおのの組合わせにおいては，0.025 M 溶液の滴定の際，ピークの頂点にあったが，0.0025 M 溶液の場合はその終点より1滴前 (0.02 mℓ) のところにあった。一方，白金—パラジウム，白金—タンタルの組合わせにおいては 0.025 M 溶液の位置と 0.0025 M 溶液の位置と一致し，かつピークの頂点にあった。

6組合わせはすべて終点において電位上昇を示した。本実験により求められた終点とデン

粉指示薬を用いてえられた終点とは実験誤差範囲内で一致した。

IV. 結　　言

実験結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 滴定曲線の形は白金—銀の組合わせのみがS字形を示し，ほかの5組合わせはピーク形を示した。また，終点において，6組合わせはすべて急激な電位上昇変化を示した。

(2) 炭酸水素ナトリウム添加量は0.025 M硫酸ヒドラジン溶液の場合，2～5 gの範囲ではデン粉指示薬の終点と一致し，一方，0.0025 M硫酸ヒドラジン溶液の場合は0.1～0.2 gが適量で0.5 g以上になると低い値がえられた。また，その添加量増加とともに終点における $\Delta E/\Delta V$ の大きさは小さくなる傾向を示した。

(2) 白金—ニッケル，白金—銀，白金—タングステン，白金—モリブデンのおのおのの組合わせはよく，白金—タンタルはこれらにつぎ，白金—パラジウムはあまり大きい終点における電位変化の大きさを示さなかった。

(4) 本法により硫酸ヒドラジン3.2～32 mg/50 mℓを直接定量することができる。

(昭和36年4月　日本化学会第14年会講演)

(昭和37年4月30日受理)

文　　献

1) Krishna Rao, P. V., Subramanyam, I. and Gopala Rao, G.: *Z. anal. Chem.*, **177**, 36 (1960).
2) 高木誠司：定量分析の実験と計算 (第2巻), 初版, 347 (共立出版, 昭和34年).
3) 上野幸三・太刀川哲平：分析化学, **11**, 277 (1962).
4) Kolthoff, I. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 2009 (1924).
5) 上野幸三・太刀川哲平：分析化学, **8**, 572 (1959).