

電位差滴定における電極(双金属)の選択について： 中和滴定

その他（別言語等） のタイトル	On the Selection of Bimetallic Electrodes for the Potentiometric Titration : in Neutralization
著者	上野 幸三, 太刀川 哲平
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	2
号	1
ページ	153-161
発行年	1955-12-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/3063

電位差滴定における電極 (双金属) の選択について—中和滴定

上野 幸三 太刀川 哲平

On the Selection of Bimetallic Electrodes for the Potentiometric

Titration (in Neutralization)

Kozo Ueno & Tetsuhei Tachikawa

Abstract

The couples, Pt-W, Pt-Ni, Pt-Ag and Pt-Sb were tried out for the potentiometric titration of strong acid (HCl) with strong base (NaOH) and vice versa, for solutions 1 N, 0.1 N and 0.01 N, respectively.

The purpose of the present investigation is to determine which couples of metal electrodes are best for the purpose.

I 緒 論

従来の電位差滴定法では甘汞電極とか金属—金属塩電極とかいうような標準基準電極を使用していたのであるが、最近では双金属電極系および単金属分極電極を使用することにより大いに改善された。この双金属電極については Willard および Fenwick¹の研究があり、その後 Van Name および Fenwick²の詳細な研究が行われた。また、双金属電極の組合せについては酸化還元滴定の場合、白金—タングステン電極系ならびにガラス電極—金属系³などがもつともよいといわれており、酸—塩基滴定に関しても Kahlenberg^{4,5}の研究により、タングステンと天然石ぼく、銅、ニッケル、珪素、コバルト、銀、などの組合せを用いるとよい結果がえられることが報告されている。しかして本実験においては白金—タングステン、白金—ニッケル、白金—銀、白金—アンチモンの四組を使用して酸—塩基（塩酸—か性ソーダ）滴定をおこない検討を加えた。

1) Willard, H.H and Fenwick, F., J. Am. Chem. Soc. : 44 2504 (1922)

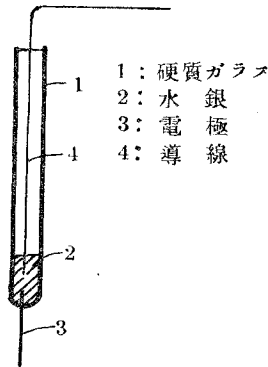
2) Van Name, R.G. and Fenwick, F., : *ibid.*, 47 9 (1925)

3) Lykken, L and Tuemmler, F. D., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. : 14 67 (1942)

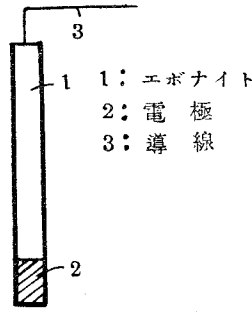
4) Kahlenberg, L. and Krueger, A.C., Trans. Am. Electrochem. Soc. : 56 201 (1929)

5) Holt, M.L. and Kahlenberg, L., Trans. Am. Electrochem. Soc. : 57 361 (1930)

II 実験装置および方法



第1図 電極



第2図 電極

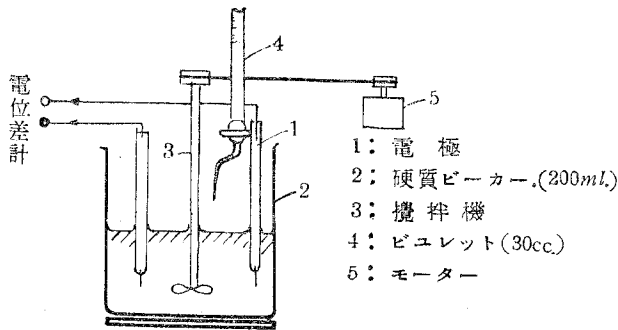
× 15mm.(長さ), ニツケル: 0.75mm.(直径)× 18mm.(長さ), ダングステン: 0.52mm.(直径)× 20mm.(長さ)。電極は滴定ごとにエメリーペーパー $0/2$ で研磨し、ベンゼンにて洗滌後濾紙にてふきとつた。

使用した塩酸およびか性ソーダは一級品を用いそれぞれ1規定, 0.1規定 0.01規定となした。また, 使用した電極のうち白金, タングステン, ニツケルの各電極は 第1図のごとくで, アンチモン電極は 第2図のごとくである。なお各電極の寸法は次のごとし。白金: 0.91mm.(直径)× 15mm.(長さ), 銀: 1.43mm.(直径)× 17mm.

(長さ), アンチモン: 8.1mm.(直径)

× 15mm.(長さ), ニツケル: 0.75mm.(直径)× 18mm.(長さ), ダングステン: 0.52mm.

(直径)× 20mm.(長さ)。電極は滴定ごとにエメリーペーパー $0/2$ で研磨し、ベンゼンにて洗滌後濾紙にてふきとつた。



第3図 滴定装置

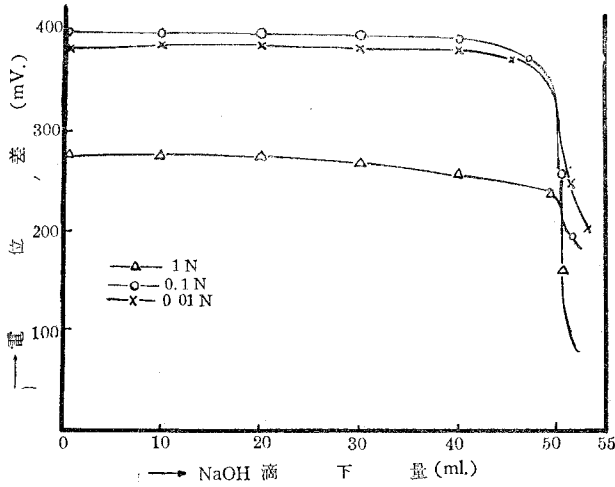
第3図は滴定装置を示すもので, その方法は次の要領にて行つた。すなわち, まづ滴定せられる溶液 50ml を200ml, のビーカーにとり 滴定中は攪拌器により攪拌し電位が安定するのを待つて島津K-2型精密級電位差計を用いて測定し終点(中和点)はフェノールフタレン, メチルオレンジの両指示薬を使用して電位差計による終点と比較した。また電位測定は初め10ml. ごとに行い, 終点付近においては 0.1~0.05ml. ごとに行つた。一回の滴定所要時間は 20~30分で室温(20°C±2)において行つた。

III 実験結果および所見

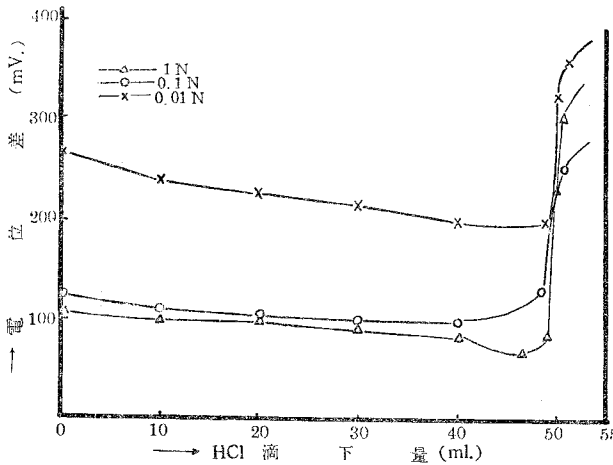
実験によりえられた滴定曲線において縦軸は電位差 (mV. : millivolt) 横軸は塩酸あるいはか性ソーダの使用量 (ml. : milliliter) を表わしており, また電極の右肩上に付してある + の記号はその組の極性を示している。したがつてその時の電流は溶液を通し+の極の方向に流れることになる。また終点付近においては滴定曲線では電位変化の最大点は判定し難いため示差曲線 ($\Delta E: 0.1\text{ml.}$ 当りの電位差変化) を示した。こゝで白金-ニツケル, 白金-銀, 白金-タングステン, 白金-アンチモン, の順序にてその結果を考察する。

1) 白金-ニツケル (Pt⁺ - Ni)

第4,8図は酸およびアルカリ定量の滴定曲線, また第5,6,7図は酸定量時における



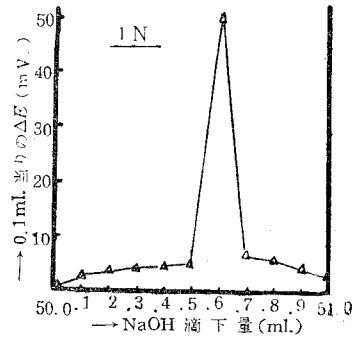
第4図 Pt⁺-Ni 滴定曲線



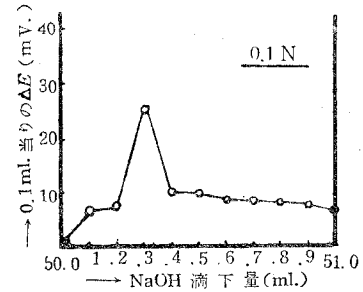
第8図 Pt⁺-Ni 滴定曲線

1N*, 0.1N, 0.01Nが性ソーダ溶液の示差曲線を示し、同様に第9, 10, 11図はアルカリ定量時における1N, 0.1N, 0.01N塩酸溶液の示差曲線を示すものである。まず酸定量の場合は第4図の示すごとく滴定開始後漸次電位降下を見せ、終点付近においては第5, 6, 7図のごとく20~50mV. 程度の急激な変化を見せたが、その降下度は1Nが一番大きくつぎに0.1N, 0.01Nの順であった。また、滴定中、電位の不規則は余り見受られなかつた。

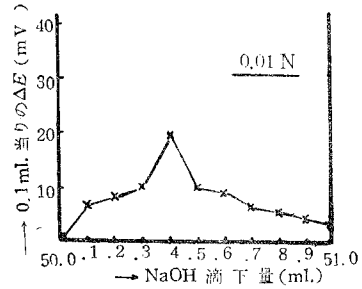
* : N 規定



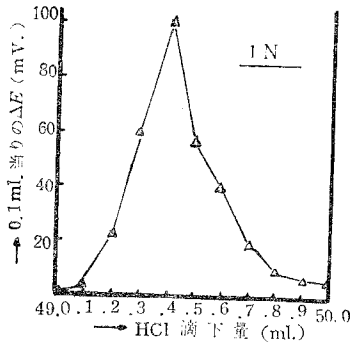
第5図 示差曲線 (Pt⁺-Ni)



第6図 示差曲線 (Pt⁺-Ni)

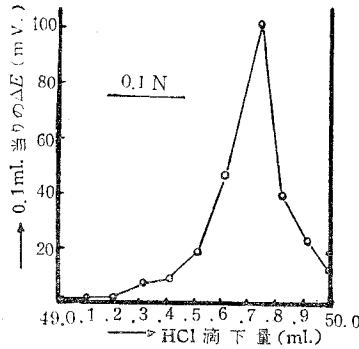


第7図 示差曲線 (Pt⁺-Ni)

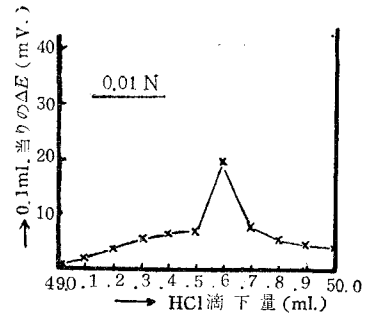


第9図 示差曲線 (Pt⁺-Ni)

アルカリ定量の場合
は第8図の示すごとく
各濃度とも塩酸の滴下
とともに電位は徐々に
低下し、45ml. 附近より
降下度を増し47~48
ml. 附近を最低として
それより急に上昇し、
終点において最高電位
変化を示した。その上



第10図 示差曲線 (Pt⁺-Ni)

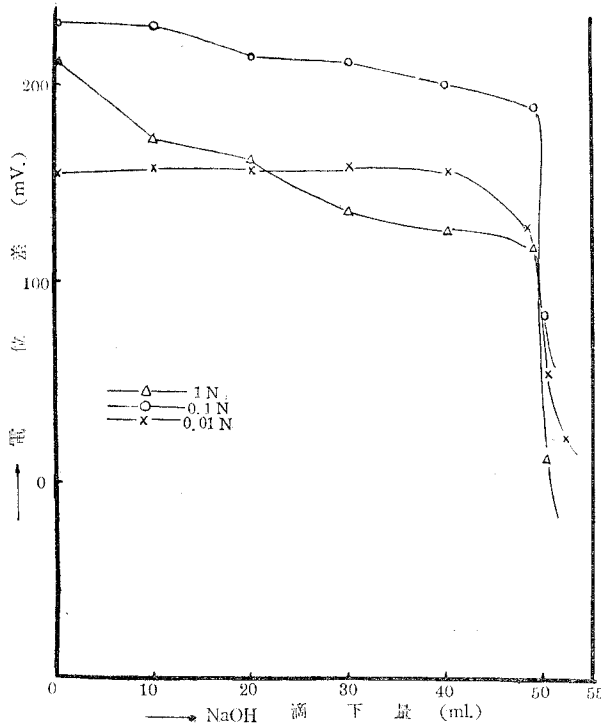


第11図 示差曲線 (Pt⁺-Ni)

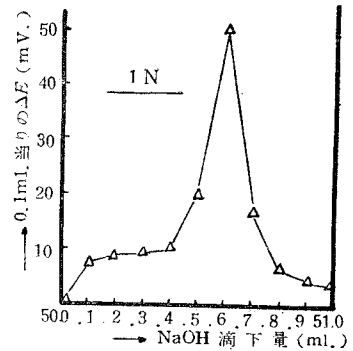
昇度も酸定量と同じく 1N, 0.1N, 0.01Nの順であつた。すなわち 1N, 0.1Nの各溶液では第9,10図のごとく100mV. 程度の上昇を見せ、0.01N溶液では20~50mV. 程度であつた。酸定量とアルカリ定量の電位変化を比較すると後の方が大なる変化を見せた。

2) 白金 - 銀 (Pt⁺-Ag)

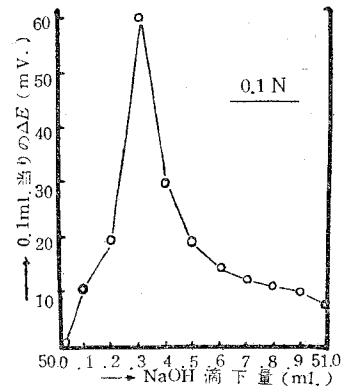
この組合せはほかの組合せとは違つた傾向を示す⁴のであるが、すなわち酸定量の場合か性ソーダ滴下量増加とと



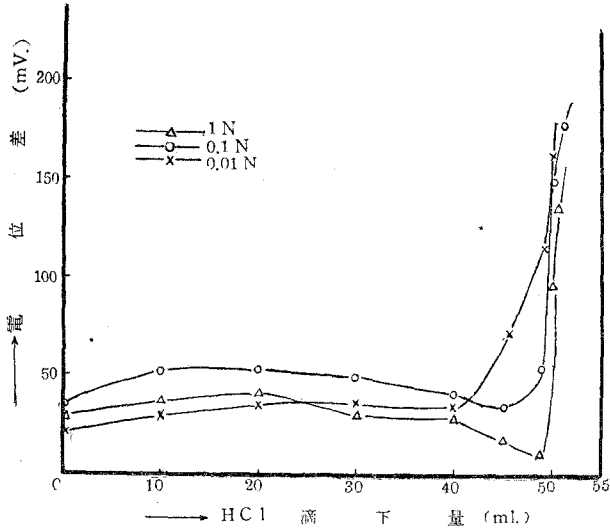
第12図 Pt⁺-Ag 滴定曲線



第13図 示差曲線 (Pt⁺-Ag)



第14図 示差曲線 (Pt⁺-Ag)



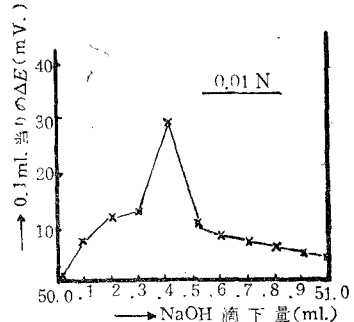
第16図 Pt⁺-Ag 滴定曲線

もに電位は上昇し終点附近1~2ml.を最高としそれより急に降下し、終点において最高降下を示すのである。しかし本実験においては第12図のごとく1N, 0.1N溶液においてはこの傾向はあまり認められなかつたが0.01N溶液においてはその傾向がうかがわれた。すなわち、か性ソーダの滴下量増加とともに電位は徐々に増加し、40ml.附近を最高としそれより徐々に降下し、終点において最高降下を示した。第13, 14, 15図のごとく20~60mV.の変化であつた。アルカリ定量の場合もほかの組合せに見られない曲線を示した。すなわち、1N, 0.1N, 0.01N溶液はいずれも塩酸滴下量増加とともに電位も増加し、10~30ml.を最高電位としそれ以後は徐々に降下し、1N溶液では49ml.附近、0.1N溶液では45ml.附近、0.01N溶液では40ml.附近を最低とし、それより急に電位上昇を示し、そのΔE(0.1ml.あたりの電位変化)は酸定量の時と同様に20~50mV.であつた。

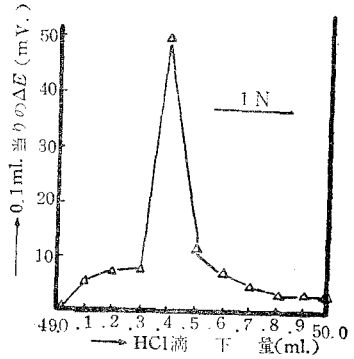
3) 白金-タンダステン (Pt⁺-W)

酸定量においては第20図のごとくか性ソーダ滴下量増加とともに電位は徐々に増加し終点においては第21, 22, 23図の示すごとく電位変化(ΔE)は20~200mV.の範囲であつた1N溶液を最高としつぎに0.1N, 0.01N溶液の順序であつた。

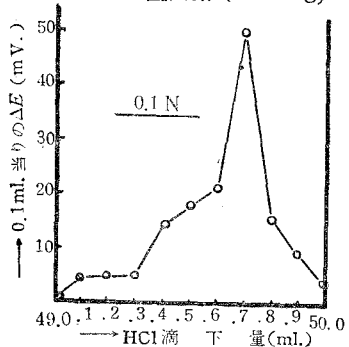
一方、アルカリ定量の場合第24図のごとく塩酸滴下量とともに電位は前述の酸定量とは逆に降下し終点においては第25, 26, 27, 図のごとく20~50mV.の電位変化(ΔE)を示したが前の酸定量の場合に比較して少なかつた。



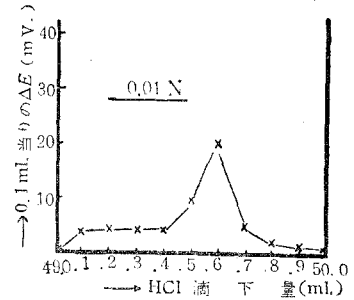
第15図 示差曲線 (Pt⁺-Ag)



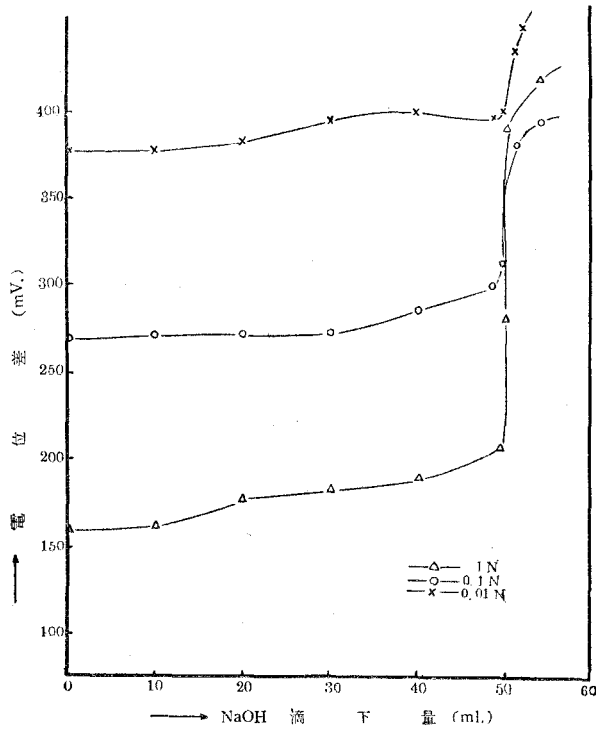
第17図 示差曲線 (Pt⁺-Ag)



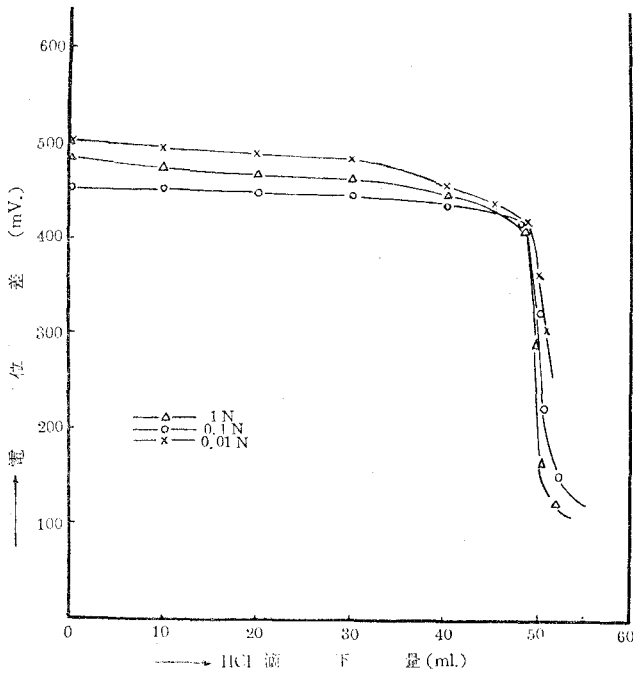
第18図 示差曲線 (Pt⁺-Ag)



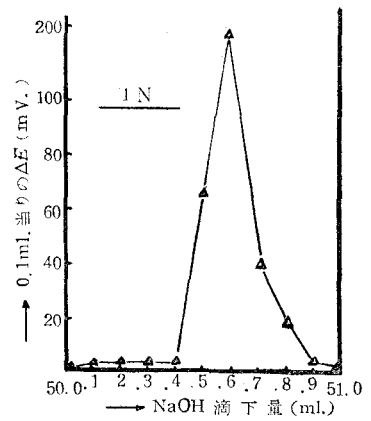
第19図 示差曲線 (Pt⁺-Ag)



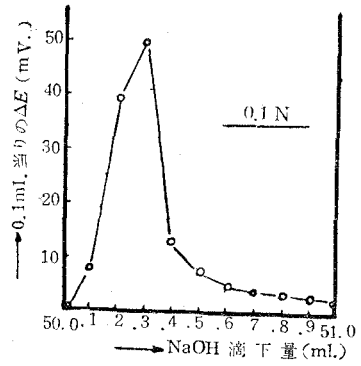
第20図 Pt⁺-W 滴定曲線



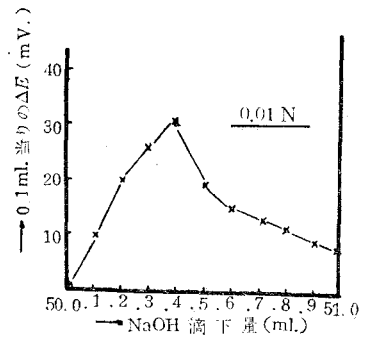
第24図 Pt⁺-W 滴定曲線



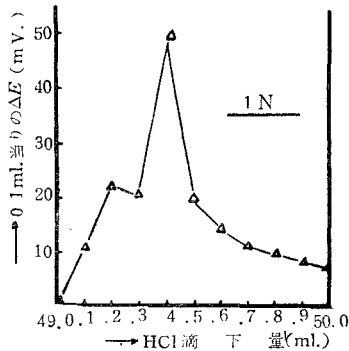
第21図 示差曲線 (Pt⁺-W)



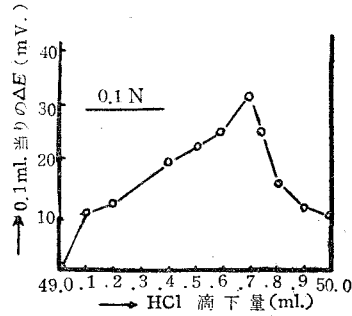
第22図 示差曲線 (Pt⁺-W)



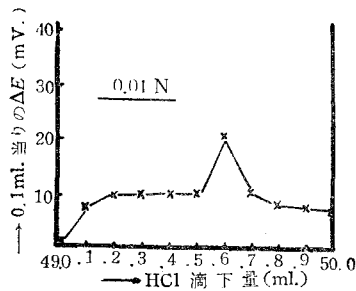
第23図 示差曲線 (Pt⁺-W)



第25図 示差曲線 (Pt⁺-W)



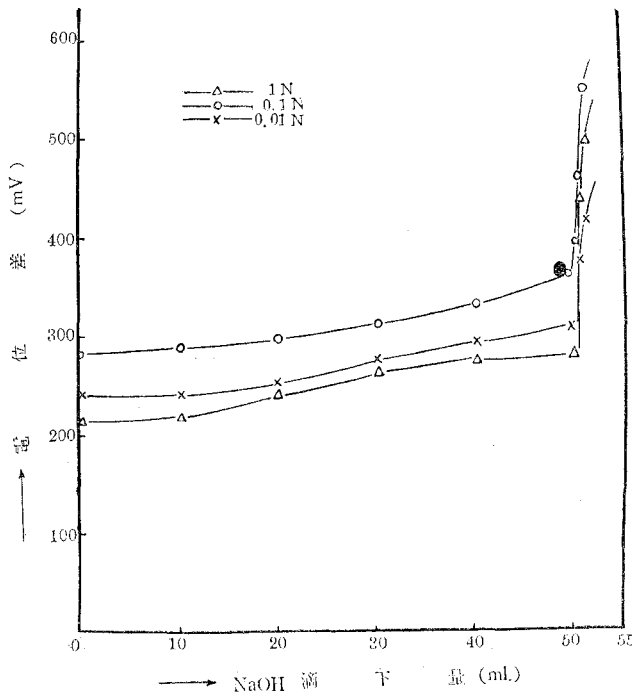
第26図 示差曲線 (Pt⁺-W)



第27図 示差曲線 (Pt⁺-W)

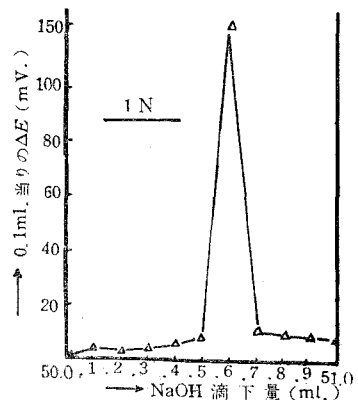
4) 白金—アンチモン (Pt⁺-Sb)

酸定量においては第28図のびとく 3)に述べたPt-Wと同様にか性ソーダ滴下量増加とともに電位は増加し終点においては第29, 30, 31図の示すごとく, 1N溶液の150mV. を最高としつぎに0.1N, 0.01N溶液の順で20~150mVの範囲の電位変化を示した。また, アルカリ定量の場合は第32図のごとく塩酸滴下量とともに電位は降下し終点においては第33, 34, 35図のごとく電位変化(ΔE)も15~60mVの範

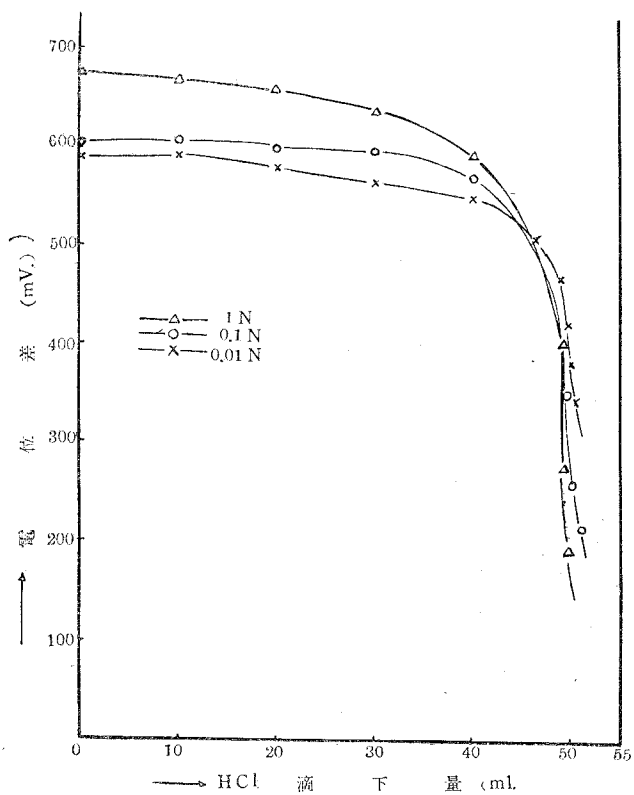


第28図 Pt⁺-Sb 滴定曲線

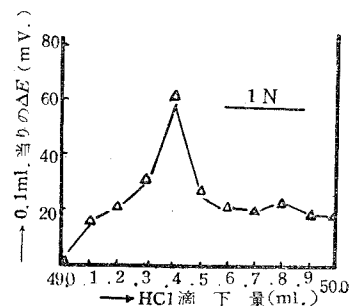
囲で前と同様に1N, 0.1N, 0.01Nの順であった。また, 酸定量のそれに比して少なかった。滴定後のアンチモン電極の表面状態は他の電極よりも酸化被膜の存在(黒色)が明瞭であった。



第29図 示差曲線 (Pt⁺-Sb)



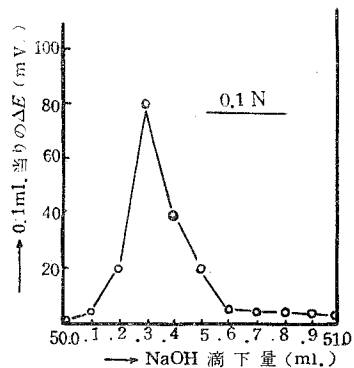
第32図 Pt⁺-Sb 滴定曲線



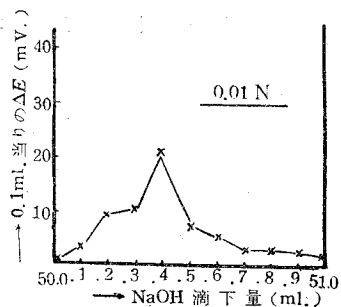
第33図 示差曲線 (Pt⁺-Sb)

以上四組の電極について考察したのであるが、この四組のうち Pt-W, Pt-Sb と Pt-Ni, Pt-Ag との二群に分けられる。すなわち、前の二組は酸定量的場合、電位は滴下量とともに上昇し、後の二組は降下する。(アルカリ定量的場合は前二組は降下、後二組は上昇)。

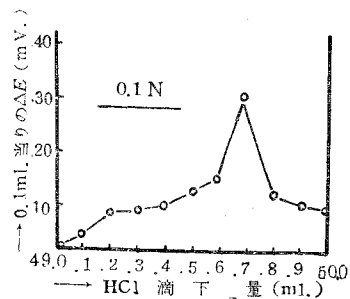
また、前二組においては終点における電位変化 (ΔE) はアルカリ定量的場合より酸定量的の方が大きく明瞭に終点を示した。



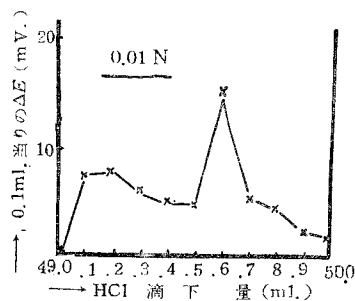
第30図 示差曲線 (Pt⁺-Sb)



第31図 示差曲線 (Pt⁺-Sb)



第34図 示差曲線 (Pt⁺-Sb)



第35図 示差曲線 (Pt⁺-Sb)

後二組のうちPt—Agは酸、アルカリ定量ともに同じような電位変化(ΔE)を示したが、Pt—Niでは酸定量よりアルカリ定量の方が大なる ΔE を示した。以上のような特徴を示すのは恐らくW, Sb, Ag, Ni各極が塩酸あるいはか性ソーダ溶液中においてそれぞれ特色のある挙動をするものと考えられる。また ΔE と濃度との関係を考えて見るに大体1N溶液がその変化が最も大きくつぎに0.1N, 0.01N溶液の順で、0.01N溶液では各組とも大体同程度の変化量で優劣が分りにくかつた。また滴定後の極の表面状態はSb極では明瞭に肉眼で酸化被膜(黒色)の存在が分つた。Ni, Ag, W各極においてもその度合は少なかつたが、その存在が分つた。つぎに攪拌の影響であるが、本実験においても器壁に飛沫がとばぬ程度にしておこなつたが、勿論速度は変らぬ方がよいが多少の遅速は滴定結果にはあまり影響しないが極端の速度の遅速は電位を不安定にする故避けた方がよい。

また、極の研磨は既述のごとくおこなつたのであるが、塩酸あるいはか性ソーダ溶液においても滴定をおこなうごとに滴定開始前の電位は違つた値を示した。しかしたとえ違つた値を示しても滴定全体には何にも影響はなかつた。ではあるがなるべく滴定前後の極の処理すなわち研磨あるいは洗滌に十二分の注意を払う必要がある。

IV 結 言

以上の結果を総合すると四組合せのうちPt—Ni, Pt—AgとPt—Sb, Pt—Wとの二群に分けられ、終点における電位変化(ΔE)は前二組においてはアルカリ定量の場合より酸定量の方が大きくまた後二組においては酸定量よりアルカリ定量の方が大きかつた。また、全般的に濃度の減少とともに終点における電位変化(ΔE)も減少し、1N, 0.1N各溶液においては一応満足すべき結果が得られた。攪拌による影響はあまり見受けられぬが、極端の速度の遅速は避けるべきであり、また滴定前後の電極の処理も注意を払う必要がある。

最後に本研究に種々御援助を賜つた北海道大学理学部西村、島崎両先生ならびに研究の一部を担当した稲川六郎君に感謝の意を表する次第である。

(昭和30年5月31日受付)