

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(第3報)

その他(別言語等) のタイトル	On the Selection of Bimetallic Electrodes for the Potentiometric Titration in Neutralization (3)
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	3
ページ	761-770
発行年	1957-12-25
URL	http://hdl.handle.net/10258/3106

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* (第3報)

上野 幸三・太刀川 哲平

On the Selection of Bimetallic Electrodes for the Potentiometric Titration in Neutralization III

Kozo Ueno and Tetsuhei Tachikawa

Abstract

The potentiometric titration of strong acid (HCl) with weak base (NH_4OH) and weak acid (CH_3COOH) with strong base (NaOH) or vice versa has been studied in the previous paper. In the present paper, similarly, the potentiometric titration of H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ and H_3PO_4 with NaOH was observed by using four bimetallic electrodes, Pt—Ni, Pt—Ag, Pt—W and Pt—Sb. The following results were obtained;

(1) In the titration of H_2SO_4 with NaOH, Pt—Ni couple is very good and Pt—W, Pt—Sb and Pt—Ag couples are fairly good. An inspection of titration curves shows that Pt—Ni and Pt—Ag are similar in trend, on the other hand Pt—W and Pt—Sb are similar too.

(2) In the titration of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ with NaOH, Pt—Ni is excellent. Pt—W, Pt—Ag and Pt—Sb are fairly good.

(3) In the titration of H_3PO_4 with NaOH, it is shown that the first end point more clearly appears than the second end point with all couples. With the exception of Pt—Ni, good results are not obtained with the others. Accordingly, it is impossible to use Pt—Ag, Pt—W and Pt—Sb for this titration.

(4) Pt—Ni couple gives the good indication of end points in all titrations. On the other hand, the end points obtained with Pt—Ag, Pt—W and Pt—Sb couples are sharper in the titration of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ with NaOH than in the titration of H_2SO_4 with NaOH.

I. 緒 論

前報^{1),2)}において電位差滴定法による中和滴定, すなわち強酸(塩酸)—弱塩基(アルモニア水), 強塩基(苛性ソーダ)—弱酸(酢酸)の滴定を Pt—Ni, Pt—Ag, Pt—W, Pt—Sb の各四組

* 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—強塩基)を第1報とし, 同題名—中和滴定(強酸—弱塩基, 弱酸—強塩基)を第2報とし, 本報告を第3報とす。

1) 上野, 太刀川: 室工大研報, **2**, 153 (1955).

2) 上野, 太刀川: " **2**, 227 (1956).

合せを使用してその滴定曲線ならびに選択について検討をしたのであるが、引続き上記四組合せを用いて苛性ソーダ-硫酸、苛性ソーダ-修酸、苛性ソーダ-燐酸の各滴定曲線および電極の良否について考察する。

II. 実験装置および方法

実験に使用した苛性ソーダ、修酸、燐酸、硫酸は一級品(関東化学)を用い、それぞれ1 N* 1/10 N, 1/100 Nとなした。また使用電極の寸法は下記のようなのである。

白金： 0.91 mm (ϕ) \times 15 mm, ニッケル： 0.75 mm (ϕ) \times 18 mm,
 銀： 1.43 mm (ϕ) \times 17 mm, アンチモン： 8.1 mm (ϕ) \times 15 mm,
 タングステン： 0.52 mm (ϕ) \times 20 mm

電極は滴定ごとにエメリーペーパー 0/3 で良く研磨後、ベンジンで洗浄、濾紙でふきとつた。滴定装置は、島津 K-2 型精密級電位差計を用いた。滴定される酸溶液 50 ml をビーカー (200 ml) にビペットで取り、それに使用電極ならびに攪拌器(電動機による)を浸漬させる。また電位測定は電位安定の後、初め 5 ml ごとに行ない、終点付近においては 0.1~0.03 ml ごとに行なつた。電位差滴定法による終点は苛性ソーダ-硫酸、苛性ソーダ-修酸の場合はフェノールフタレイン、また苛性ソーダ-燐酸の場合はブロムクレゾールグリーンおよびフェノールフタレインの各指示薬を使用し比較した。一回滴定所要時間は大体 40~50 分で室温 (20 \pm 2 $^{\circ}$ C) において行なつた。

III. 実験結果および研見

滴定曲線において縦軸は電位差 (mV. millivolt), 横軸は苛性ソーダの滴下量 (ml. milliliter) を表わしており、また電極の右肩上に付してある + (プラス) の記号は極性を示している。

次に Pt+—Ni, Pt+—Ag, Pt+—W, Pt+—Sb の順序に各滴定曲線につき考察する。

1) Pt+—Ni

Pt+—Ni 極の組合せを使用した時の苛性ソーダ-硫酸、苛性ソーダ-修酸、苛性ソーダ-燐酸の滴定曲線は Fig. 1, 2 および Fig. 3 に示したようである。まず Fig. 1 を見ると前報の苛性ソーダ-塩酸の場合と同様、苛性ソーダ滴下量増加とともに電位は漸次降下し終点において最高電位変化を示した。次に 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の終点における最高電位変化を示す ($\Delta E/\Delta ml$)。

* 規定、なお各溶液の 1 N, 1/10 N, 1/100 N の係数は次のごとし。

1 N:	NaOH=1.100	H ₂ SO ₄ =1.066	H ₂ C ₂ O ₄ =1.082	H ₃ PO ₄ =1.059
1/10 N:	NaOH=1.080	H ₂ SO ₄ =1.060	H ₂ C ₂ O ₄ =1.073	H ₃ PO ₄ =1.052
1/100 N:	NaOH=1.075	H ₂ SO ₄ =1.058	H ₂ C ₂ O ₄ =1.070	H ₃ PO ₄ =1.054

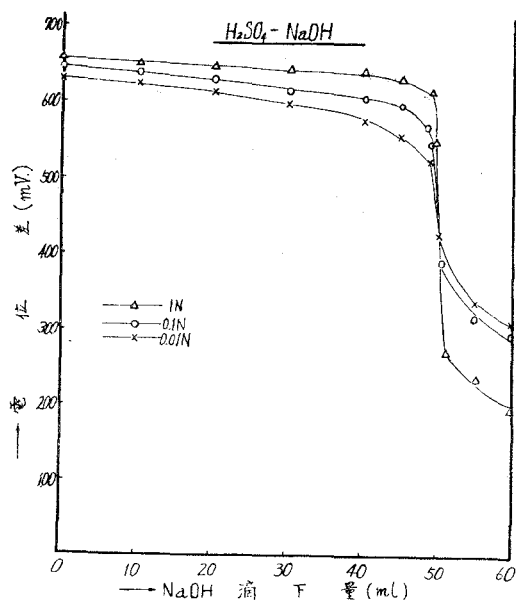


Fig. 1. Pt⁺-Ni 滴定曲線

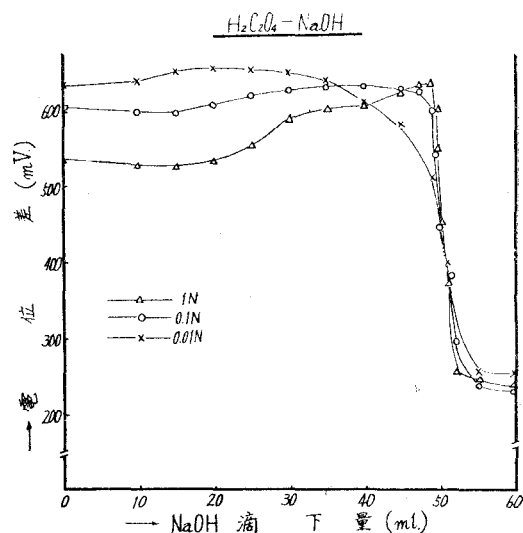


Fig. 2. Pt⁺-Ni 滴定曲線

1 N 1/10 N 1/100 N
150~200 mV 60~100 mV 20~40 mV

苛性ソーダ修酸の滴定曲線を見ると、1 N, 1/10 N, 1/100 N 各濃度により其の形を異にしている。すなわち、1 N 溶液では苛性ソーダの量の増加とともに電位は次第に上昇し、終点の 1~2 ml 附近が最高電位となりその後次第に降下し、終点において最高電位変化を示した。また、1/10 N, 1/100 N 各溶液の場合苛性ソーダ滴下量がそれぞれ 35 ml, 15 ml 附近を最高とし、それ以後は滴下量の増加とともに電位は低下して終点において最高電位降下を示した。従つて三濃度溶液とも傾向は同じで山が濃度減少につれて手前に来ている。次に 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の終点における電位変化を示す ($\Delta E/\Delta ml$)。

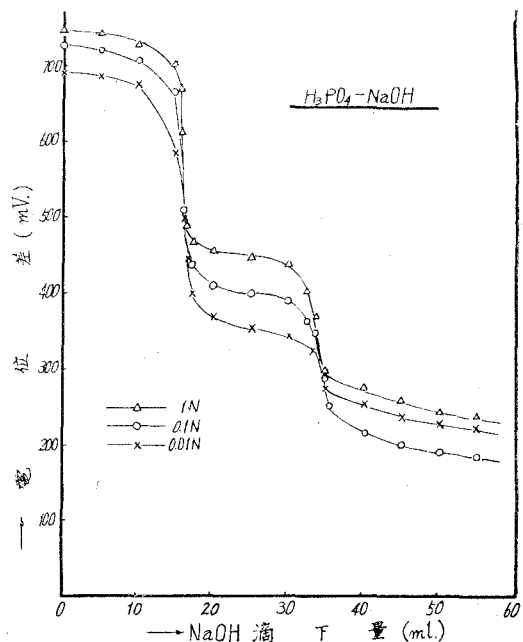
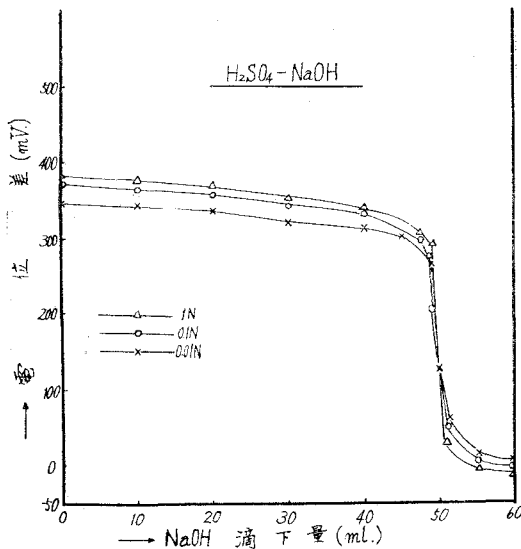
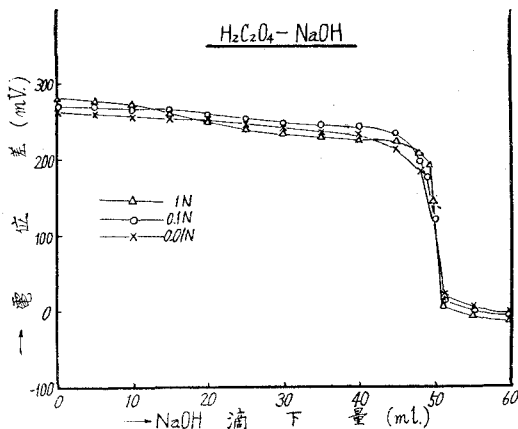


Fig. 3. Pt⁺-Ni 滴定曲線

1 N	1/10 N	1/100 N
100~150 mV	80~100 mV	10~20 mV

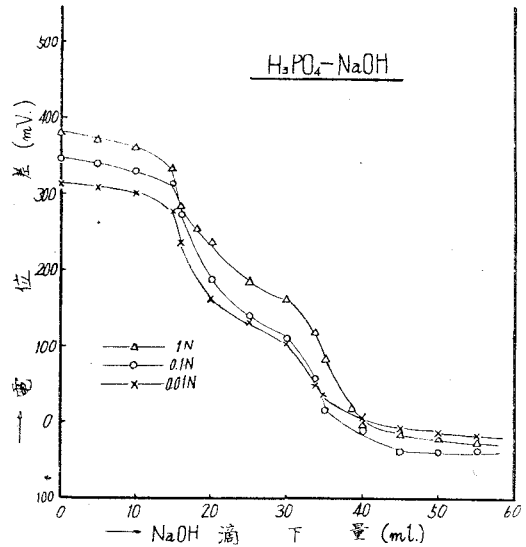
苛性ソーダ燐酸の滴定曲線を考察する。この滴定の場合第一、二、および第三中和点があるが、第一および第二中和点は曲線上に表われるが第三中和点は表われなかつた。すなわち、初め電位は苛性ソーダ滴下量とともに降下し、第一中和点で急激な電位降下を示した。それ以後も滴下量増加とともに漸次降下し、再び第二中和点で急激な変化をした。なお、第一中和点における電位は第二中和点におけるそれより大きかつた。次に 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の第一、第二中和点における最高電位変化を示す ($\Delta E/\Delta ml$)。

Fig. 4. Pt⁺-Ag 滴定曲線Fig. 5. Pt⁺-Ag 滴定曲線

第一中和点		
1 N	1/10 N	1/100 N
30~40 mV	10~20 mV	10 mV 前後
第二中和点		
1 N	1/10 N	1/100 N
10 mV	5~10 mV	5 mV

2) Pt⁺-Ag

Pt⁺-Ag極の組合せを用いた苛性ソーダ一硫酸、苛性ソーダ一修酸、苛性ソーダ一燐酸の各滴定曲線はそれぞれ Fig. 4, 5, および Fig. 6 に示したようである。Fig. 4 を見ると、

Fig. 6. Pt⁺-Ag 滴定曲線

前の苛性ソーダ—塩酸の滴定と同様苛性ソーダ滴下量増加とともに漸次降下し、終点において最高電位降下を示した。次に 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の終点における最高電位変化を示す ($\Delta E/\Delta m\ell$)。

1 N	1/10 N	1/100 N
20~30 mV	10~20 mV	10 mV 前後

苛性ソーダ—修酸の場合, Fig. 5 より分るように, 苛性ソーダ—硫酸の滴定曲線と同様の形を示す。すなわち, 苛性ソーダ滴下量増加とともに電位は降下し終点において最高電位降下を示した。次に 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の終点における最高電位変化を示す ($\Delta E/\Delta m\ell$)。

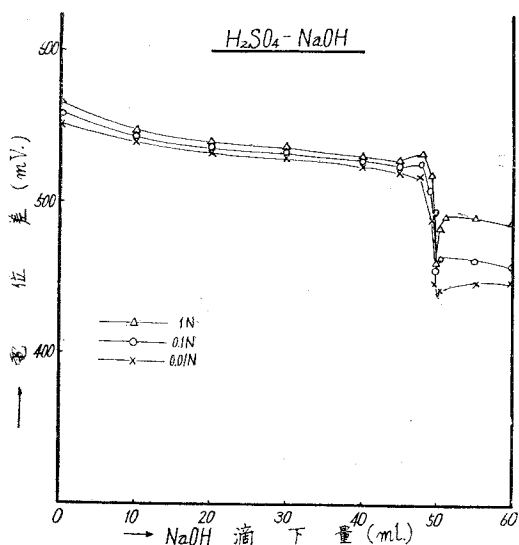
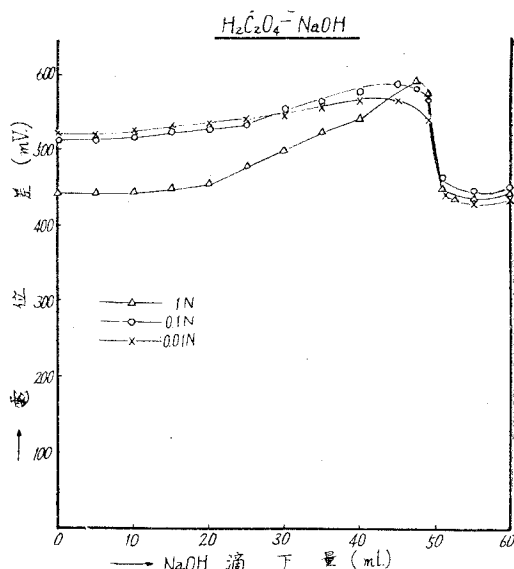
1 N	1/10 N	1/100 N
80~100 mV	20~40 mV	10~20 mV

苛性ソーダ—磷酸の場合, Fig. 6 より分るごとく, Pt⁺—Ni 極と同様第三中和点は表われず第一, 第二中和点のみ表われた。第一中和点は 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液とも把握することができたが, 第二中和点においては曲線より分るようにその変化量も少なく, 中和点附近における 0.1 mℓ あたりの電位降下は中和点のそれと比較して 1~2 mV 程度の差で特別明瞭な屈曲とならず, 三濃度溶液ともその判定に困難を伴なつた。次に 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の終点における最高電位変化を示す ($\Delta E/\Delta m\ell$)。

第一中和点			第二中和点		
1 N	1/10 N	1/100 N	1 N	1/10 N	1/100 N
10~15 mV	10~15 mV	10 mV 前後	5~10 mV	5~10 mV	5 mV 前後

3) Pt⁺—W

Pt⁺—W 極の組合せを使用した苛性ソーダ—硫酸, 苛性ソーダ—修酸, 苛性ソーダ—磷酸の各滴定曲線は Fig. 7, 8, および Fig. 9 に示したようである。苛性ソーダ—硫酸の場合, Fig. 7 より分るように, 苛性ソーダ滴下量とともに電位は次第に降下し, 終点の約 0.1 mℓ 前において急激に降下した。次に 1 滴 (約 0.03 mℓ) を滴下すると今度は逆に電位は急激に上昇した。すなわち, 1 N 溶液において 30~50 mV, 1/10 N 溶液においては 10~20 mV, 1/100 N 溶液では 5 mV 前後の電位降下をし, 次の 1 滴滴下により下記上昇を示す。この上昇が終点になる。指示薬による終点と比較した際, 各濃度溶液いずれも電位上昇の点と一致した。がしかし前述したように 1 N 溶液の場合は終点における $\Delta E/\Delta m\ell$ より終点前の $\Delta E/\Delta m\ell$ (電位降下) の方が大であり他の滴定の時と多少異なっている。1/10 N, 1/100 N 溶液では終点の $\Delta E/\Delta m\ell$ は終点前のそれより大きかつた。終点後は 1 N, 1/10 N 溶液では滴下量約 1 mℓ 位まで電位は上昇し, 以後次第に降下した。しかし 1/100 N の場合は降下せずにそのまま電位上昇した。次に終点に

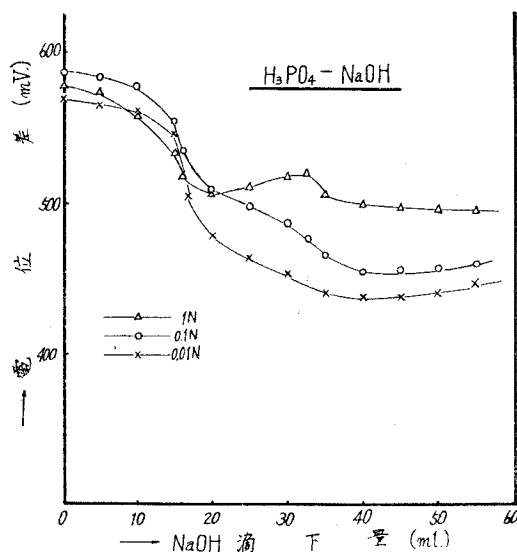
Fig. 7. Pt⁺-W 滴定曲線Fig. 8. Pt⁺-W 滴定曲線

における 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の最高電位変化を示す ($\Delta E/\Delta ml$).

1 N	1/10 N	1/100 N
20~40 mV	10~30 mV	10 mV 前後

苛性ソーダ修酸の場合, Fig. 8 より分るごとく電位ははじめ苛性ソーダ滴下量増加とともに漸次増加する。すなわち, 1 N 溶液の場合, 終点前約 0.6 ml 附近, 1/10 N 溶液では終点前 2~3 ml 附近, 1/100 N 溶液では終点前 10~11 ml 附近まで電位上昇を続けその点を最高として以後漸次降下し, 終点において最高電位降下を示した。これはあたかもこの極の組合せを用いた塩酸-アンモニア滴定曲線と其の形を同じくしている。次に 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の終点における最高電位変化を示す ($\Delta E/\Delta ml$).

1 N	1/10 N	1/100 N
80~100 mV	50~70 mV	10~20 mV

Fig. 9. Pt⁺-W 滴定曲線

苛性ソーダ—磷酸の場合, Fig. 9 より分るように, この場合も第三中和点は現われずまた第一, 第二中和点も明確な屈曲を示さず, 特に第二中和点においては著しい。すなわち, 1 N 溶液の場合, 苛性ソーダ滴下量増加とともに電位は漸次降下し, 第一中和点において余り大きくはないが電位降下した。以後苛性ソーダ滴下量約 18 ml 附近を最低とし, 再び電位は上昇し滴下量約 30 ml 位まで其の状態を保ち, 以後また降下し第二中和点に達した。第二中和点後, そのまま滴下量 40~45 ml 附近まで降下し, 其の点を最低として再び電位は上昇した。1 N, 1/10 N 溶液の場合, 最初 1 N 溶液の場合と同様滴下量増加とともに電位は降下し, 第一中和点に達した。それ以後は滴下量 30 ml 附近の電位上昇はなくそのまま滴下量増加とともに降下し, 第二中和点に達した。中和点後は再び滴下量増加とともに電位は上昇した。次に第一, 第二中和点における 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の最高電位変化を示す ($\Delta E/\Delta ml$)。

第一中和点			第二中和点		
1 N	1/10 N	1/100 N	1 N	1/10 N	1/100 N
5~10 mV	5~10 mV	5 mV 前後	5 mV 前後	5 mV 前後	2~5 mV

4) Pt⁺—Sb

Pt⁺—Sb極の組合せを用いた苛性ソーダ—硫酸, 苛性ソーダ—修酸, 苛性ソーダ—磷酸の各滴定曲線は Fig. 10, 11 および Fig. 12 に示したようである。苛性ソーダ—硫酸の場合, Fig. 10 より分るように, Pt⁺—W 極を使用した時と同じ傾向を示した。すなわち, Pt⁺—W 極より曲線の勾配はゆるやかであるが, 苛性ソーダ滴下量とともに漸次電位は降下し, 終点前 0.1 ml 附近で急激に電位は降下して終点においては逆に急激な電位上昇を示した。すなわち, 前述の Pt⁺—W の場合と同様終点の前後に電位な降下, 上昇の変化があり, 1 N 溶液においては終点における $\Delta E/\Delta ml$ は終点前の $\Delta E/\Delta ml$ より小さく, 1/10 N, 1/100 N 溶液では終点における $\Delta E/\Delta ml$ は終点前の $\Delta E/\Delta ml$ より大きかつた。また指示薬による終点は電位上昇の所と一致した。終点後は 1 N 溶液では滴下量増加とともに降下せずそのまま上昇した。1/10 N 溶液では終点を最高電位として漸次降下し, 一方 1/100 N 溶液の場合は終点後も除々に電位は上昇し, 間もなく降下した。次に 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の終点における最高電位変化を示す ($\Delta E/\Delta ml$)。

1 N	1/10 N	1/100 N
20~40 mV	10~20 mV	10 mV 前後

苛性ソーダ—修酸の場合, Fig. 11 より分るようにこの場合も前述の Pt⁺—W 極と同様の傾向を示した。すなわち, 1 N 溶液の場合, はじめ苛性ソーダ滴下量増加とともに電位は降下し滴下量約 20 ml 附近まで続いた。この点を最低とし再び上昇, 終点前 2 ml より降下して終点において最高電位降下を示した。終点後は滴下量 (終点から) 約 0.5 ml を最低として電位は再

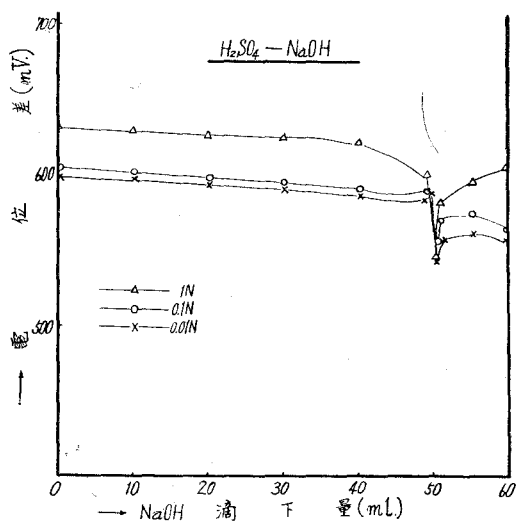


Fig. 10. Pt+—Sb 滴定曲線

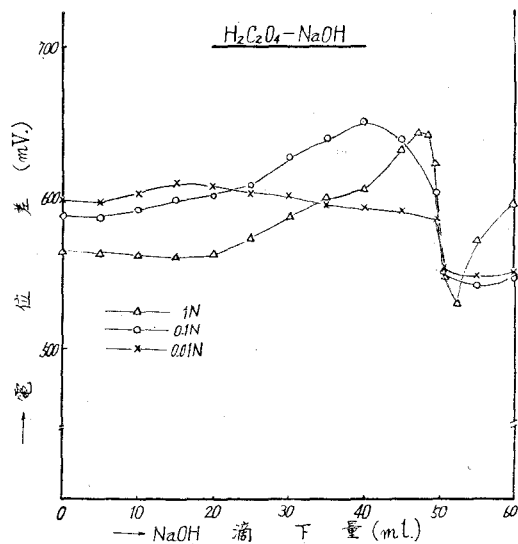


Fig. 11. Pt+—Sb 滴定曲線

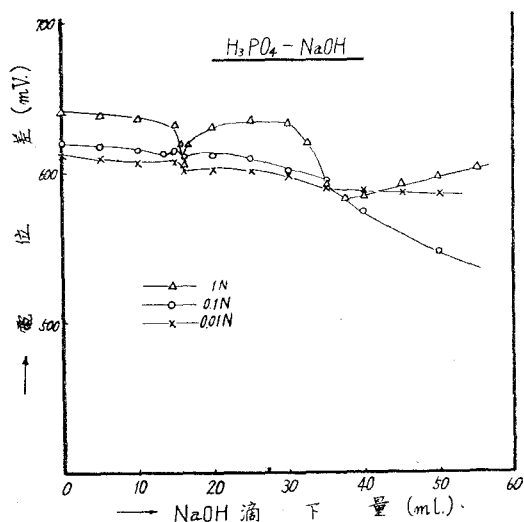


Fig. 12. Pt+—Sb 滴定曲線

び上昇した。1/10 N 溶液の場合、滴下量とともに電位は上昇し、滴下量約 40 ml 附近を最高電位とし、以後降下終点で最高電位降下を示した。終点後は滴下量とともに漸次降下間もなく再び上昇した。1/100 N 溶液の場合、滴下量約 10 ml 附近まで電位は上昇し、以後漸次降下し、終点において最高電位降下を示した。終点後は滴下量増加とともに電位は降下した。次に 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の終点における最高電位変化を示す ($\Delta E/\Delta m\ell$)。

1 N	1/10 N	1/100 N
30~50 mV	10~20 mV	10 mV

苛性ソーダ—磷酸の場合、Fig. 12 より明かなように、第一、第二中和点のいずれも余り明確な屈曲となつて表われなかつた。すなわち、1 N 溶液では苛性ソーダ滴下量増加とともに電位は降下し、第一中和点において電位は上昇した。以後滴下量とともに上昇したが、滴下量 25 ml 附近より再び降下し第二中和点に達した。第二中和点後は滴下量 38~40 ml 附近まで降下し再び上昇した。1/10 N, 1/100 N 溶液においては電位は滴下量増加とともに降下し、第一中和点前約 3~4 ml 附近より上昇し第一中和点で電位降下を示した。以後滴下量増加とともに

電位は降下し、第二中和点においては明瞭な電位変化を示さず、屈曲となつて表われなかつた。第二中和点後は1 N 溶液の場合と異なり上昇せずそのまま電位は降下した。次に1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の第一中和点および第二中和点における最高電位変化を示す。

第一中和点			第二中和点		
1 N	1/10 N	1/100 N	1 N	1/10 N	1/100 N
5 mV 前後	2~4 mV	—	2~4 mV	2 mV	—

以上四組合せを用いた硫酸、修酸、磷酸の苛性ソーダによる各滴定曲線を検討したが、別な観点から各滴定におけるPt⁺—Ni, Pt⁺—Ag, Pt⁺—W, Pt⁺—Sbの四組合せを比較考察する。硫酸—苛性ソーダ滴定においてはPt⁺—Ni, Pt⁺—AgとPt⁺—W, Pt⁺—Sbとそれぞれ同じ傾向をもつており、四組合せの内Pt⁺—Ni極は1 N, 1/10 N, 1/100 N各溶液ともに終点における $\Delta E/\Delta ml$ が大きき、これに次いでPt⁺—W, Pt⁺—Sb, Pt⁺—Agの順であつた。修酸—苛性ソーダ滴定においては、四組合せいずれも終点において電位降下を示した。また電位変化の大きさはPt⁺—Ni, Pt⁺—W, Pt⁺—Ag, Pt⁺—Sbの順であつた。磷酸—苛性ソーダ滴定においては、第一、第二、第三の各中和点があるが、四組合せとも第三中和点は求められず、また第一中和点は第二中和点より明瞭なる屈曲として現われた。四組合せのうちPt⁺—Ni極が最もよく、きれいな滴定曲線を描き、また両中和点における電位変化も大きかつた。ついでPt⁺—Ag, Pt⁺—W, Pt⁺—Sbの順であつたが、Pt⁺—Ni極に比しては劣り、1 N 溶液以外はその中和点を求めるのに困難を来たす時があつた。N. H. H. Furman & G. W. Low³⁾等もW—Ni極を使用して滴定を行なつた場合最高電位変化($\Delta E/\Delta ml$)は得られたが理論値と一致しなかつたと述べている。Ni, Sb, W, Ag極の表面状態を肉眼的に観察する。Ni極においては三滴定時いずれも黒色被膜により被覆され、またW極においては硫酸、修酸の各滴定時にはNi極と同様黒色被膜により被覆されたが、磷酸の場合には黒色被膜は生成されず表面の輝色が失われた程度であつた。Sb極では硫酸、修酸、磷酸の滴定の際、1 N, 1/10 N, 1/100 N各溶液ともはじめ黒色被膜で被覆されたが、終点前約2~3 ml(磷酸の場合は第一中和点)で黒色はなくなつた。この点他の極と相違していた。Ag極では三滴定とも輝色を失なう程度であつた。しかし、この問題は本研究外であるため論ぜず、今後の機会にゆずることとする。

IV. 結 論

以上の実験結果より次のごとく要約される。

1) 硫酸—苛性ソーダ滴定の際1 N, 1/10 N, 1/100 N各溶液いずれもPt⁺—Ni極が最もよく、ついでPt⁺—W, Pt⁺—Sb, Pt⁺—Ag極の順である。また、滴定曲線のようにPt⁺—Ni,

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

Pt⁺-Ag と Pt⁺-W, Pt⁺-Sb とはそれぞれ同じ傾向をもっている。

2) 修酸一苛性ソーダ滴定においては 1) と同様 Pt⁺-Ni 極が 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液とも最もよく、ついで Pt⁺-W, Pt⁺-Ag, Pt⁺-Sb の順である。

3) 磷酸一苛性ソーダ滴定においては四組合いずれも第一中和点が第二中和点より明瞭に現われ、Pt⁺-Ni 極を除いては余り良い結果は得られず、従つて他の三組合せはこの滴定には使用が無理の様に考えられる。

4) Pt⁺-Ni 極は三滴定いずれもよい結果が得られた。他の Pt⁺-Ag, Pt⁺-W, Pt⁺-Sb 極は硫酸一苛性ソーダ滴定より修酸一苛性ソーダ滴定の方が終点における電位変化 ($\Delta E/\Delta ml$) が大きく、よい結果を示した。

(昭和 32 年 4 月, 日本化学会第 10 年会講演)

(昭和 32 年 4 月 30 日受理)