

電位差滴定法における電極(双金属)の選択について : 酸化滴定(第5報)

その他(別言語等) のタイトル	On the Selection of Bimetallic Electrodes for Potentiometric Titration in Oxidimetry (5)
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	3
号	1
ページ	193-206
発行年	1958-07-10
URL	http://hdl.handle.net/10258/3120

電位差滴定法における電極（双金属）の 選択について—酸化滴定（第5報）

上野幸三・太刀川哲平

On the Selection of Bimetallic Electrodes for Potentiometric Titration in Oxidimetry (V).

Kozo Ueno and Tetsuhei Tachikawa

Abstract

In the previous papers, the potentiometric titration in neutralization, argentimetry, has been observed by our using four bimetallic electrodes, Pt-Ni, Pt-Ag, Pt-W and Pt-Sb.

In this paper, the titrations of FeSO_4 and H_2O_2 with KMnO_4 , FeCl_2 with $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, As_2O_3 with KBrO_3 (N/10 and N/100) are done. At the same time the titration curves and the changes of potential at the end point ($\Delta E/\Delta V$) have been obtained. The electrodes and apparatus employed were the same as that described in the previous paper (III). The time required for a titration was 30 to 50 minutes. The results obtained are summarized as follows:

(1) In the titration of FeSO_4 with KMnO_4 , Pt-W is the best of all in both N/10 and N/100 solutions. Pt-Ni indicates the sharp end point, but its end point shows a deviation of 1.9 per cent from that obtained in routine method in both solutions. Pt-Ag is similar to Pt-Ni in trend and the deviation of its end point is 0.9 per cent in N/10 solution. On the other hand, in N/100, this couple gives no good indication of the end point. Pt-Sb is not suitable for this titration.

(2) In the titration of H_2O_2 with KMnO_4 , Pt-Ni, Pt-Ag and Pt-Sb are excellent in both solutions. Pt-W is also good and the form of the titration curve is different from any other one.

(3) In the titration of FeCl_2 with $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Pt-Ag and Pt-W are good in both solutions and the deviation of end point for the former is 0.4 per cent in N/10, 0.8 per cent in N/100. Pt-Ni is also good. Pt-Sb is not suitable for this titration.

(4) In the titration of As_2O_3 with KBrO_3 , Pt-Sb, Pt-Ni, Pt-Ag and Pt-W are all good and the deviation of end point for Pt-Sb is 0.7 per cent in N/10 solution. Pt-Ni, Pt-Ag and Pt-W are good and Pt-Sb does not indicate the sharp end point in N/100 solution. The values of $\Delta E/\Delta V$ at the end point in N/100 solution are greater than those in N/10 solution.

I. 緒 論

電位差滴定法による(双金属)酸化滴定の研究は古くから多くの研究者によつて行なわれている。たとえば, Hostetter および Roberts¹⁾等は Fe^{++} と $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ の電位差滴定に Pd-Pt あるいは Au-Au(60)+Pd(40)の電極を用い, 比較検討しており, その後 Willard および Fenwick^{2),3)}, Zintl および Wattenberg⁴⁾, Lingane および Karplus⁵⁾等により更に広範囲にわたつて研究が行なわれた。がしかし, その多くの場合は甘汞電極, 塩化銀電極およびガラス電極を基準電極とし白金線ないし白金薄板を指示電極とする組合せが用いられている。現在までに行なわれている双金属の組合せは Pt-W, Pt-Au, Pt-AuHg, Pt-Pt 黒, Pt-PtIr, PtIr-CuHg 等である。しかし滴定液あるいは被滴定液の濃度変化にともなつて終点における電位差変化($\Delta E/\Delta V$)がどの程度違うか, また, その滴定曲線の形を比較して電極の組合せを検討した報告があまり見当たらないので, 著者等は前報告に引続き, Pt-Ni, Pt-Ag, Pt-W, Pt-Sb の4組合せを用いた酸化滴定のうち, KMnO_4 による第一鉄塩($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)および H_2O_2 の滴定, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ による第一鉄塩($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)の滴定, KBrO_3 による As_2O_3 の滴定を検討した。

II. 実 験

(1) 試 薬

実験に使用した KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, As_2O_3 , および H_2O_2 (30%)はそれぞれ一級品(関東化学)でつぎのように調製ならびに標定した。

(i) N/10 ($f:1.2443$) および N/100 ($f:1.079$) KMnO_4 溶液

N/10 KMnO_4 溶液は常法のように結晶約 3.3 g を秤取し, 水 100 ml に溶解した後, 約 15 分間静かに煮沸し, 室温に放冷後 2 日間放置した。ついでガラスフィルター No. 4 で濾過し, N/10 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液で標定した。N/100 KMnO_4 溶液は N/10 KMnO_4 溶液を 10 倍に希釈した。

(ii) N/10 および N/100 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液

N/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液は結晶を 140~150°C に約 30 分間乾燥した後, その 4.9035 g を精秤し, 水に溶解, 100 ml とした。N/100 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液は N/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液を 10 倍に希釈した。

(iii) N/10 および N/100 KBrO_3 溶液

N/10 KBrO_3 溶液は結晶を約 110°C において約 1 時間乾燥後, その 2.7835 g を精秤し, 水

- 1) Hostetter, J. C. and Roberts, H. S.: J. Am. Chem. Soc., 44, 2504 (1922).
- 2) Willard, H. H. and Fenwick, F.: ibid, 44, 2516 (1922).
- 3) Van Name, R. G. and Fenwick, F.: ibid. 47, 9 (1925).
- 4) Zintl, E. and Wattenberg, H.: Ber., 56, 472 (1923).
- 5) Lingane, J. J. and Karplus, R.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 191 (1946).

に溶解し、100 ml とした。N/100 KBrO_3 溶液は N/10 KBrO_3 溶液を 10 倍に希釈した。

(iv) N/10 および N/100 FeSO_4 溶液

N/10 FeSO_4 溶液は $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の結晶約 27.8 g を秤取し、20% H_2SO_4 に溶解し、100 ml とした。N/100 FeSO_4 溶液は N/10 FeSO_4 溶液を水で 10 倍に希釈した。

(v) 0.3% および 0.03% H_2O_2 溶液

30% H_2O_2 溶液を水にて 100 倍および 1000 倍に希釈した。

(vi) N/10 および N/100 FeCl_2 溶液

N/10 FeCl_2 溶液は $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶約 20 g を 10% HCl に溶解し、100 ml とした。N/100 FeCl_2 溶液は N/10 FeCl_2 溶液を水で 10 倍に希釈した。

(vii) N/10 および N/100 As_2O_3 溶液

N/10 As_2O_3 溶液は Kolthoff ら⁶⁾ の方法によつて As_2O_3 の粉末を 100°C で恒量になるまで乾燥し、その 4.946 g を秤取して 1 N-NaOH 溶液 40 ml にとかし、つぎに 1 N-HCl を微酸性になるまで加え、水で 1000 ml とした。N/100 As_2O_3 溶液は N/10 As_2O_3 溶液を水で 10 倍に希釈した。

(2) 分析操作

各滴定はつぎの要領で行なつた。すなわち、 KMnO_4 法による第一鉄塩 (FeSO_4) の滴定において、N/10 および N/100 溶液いずれの場合も前記溶液を 25 ml とり、これに水 25 ml を加えて全量を 50 ml とした。 KMnO_4 溶液の淡紅色が着色した所を終点とした。一方、 H_2O_2 溶液の滴定において、0.3% H_2O_2 溶液の場合は前記溶液 25 ml をとり、2 N- H_2SO_4 溶液 25 ml を加えて全量を 50 ml にした。また、0.03% 溶液の場合は前記溶液 25 ml とり、0.2 N- H_2SO_4 溶液 25 ml を加えて全量を 50 ml とした。終点は KMnO_4 溶液の脱色しなくなつた点とした。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法による第一鉄塩 (FeCl_2) の滴定において、N/10 溶液の場合、前記溶液 25 ml とり、水 25 ml を加えて倍に希釈し、これに 25% H_3PO_4 5 ml を加えた。一方、N/100 溶液の場合は前記溶液 25 ml とり、水で倍に希釈、これに N/10 溶液の場合と同様に 25% H_3PO_4 5 ml を加えた。終点は 1% ジフェニルアミン濃硫酸溶液により決めた。

KBrO_3 法による As_2O_3 溶液の滴定において、N/10 溶液の場合、前記溶液を 25 ml とり、水で倍に希釈し、これに 12 N-HCl 15 ml を加えた。N/100 溶液の場合も同様に前記溶液 25 ml に水を加えて全量を 50 ml とし、これに 12 N-HCl 15 ml を加えた。終点は 0.2% メチルオレンジの脱色した点とした。

(3) 使用電極ならびに電位測定要領

6) Kolthoff, I. M. and Sandell, E. B.: "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis." Macmillan Company. New York, 1936, p. 593.

電極は前報のようにエメリー研磨紙0/3~0/5でよく研磨後、ベンゼンでよく洗い、ろ紙でふきとつた。また、各電極の寸法は前報⁷⁾と同じである。

各被滴定溶液を200 mlのビーカーにとり、つぎに電極および攪拌器(電動)を入れて攪拌し、約5~10分後、電位の安定をまつてから測定をはじめた。なお、測定中は攪拌速度を一定に保つた。電位測定は各滴定において、N/10, N/100溶液いずれの場合にも最初2 mlごとに行ない、終点付近において0.03(1滴の量に相当)~0.1 mlきざみに行なつた。1回の滴定所要時間は30~50分で室温(20±2°C)で行なつた。

(4) 装 置

電位差の測定には島津 K-2 型精密級電位差計を使用した。

III. 実験結果および考察

滴定は3~5回行ない、その電位差の平均値をとり、滴定曲線を作つた。図の縦軸は電位

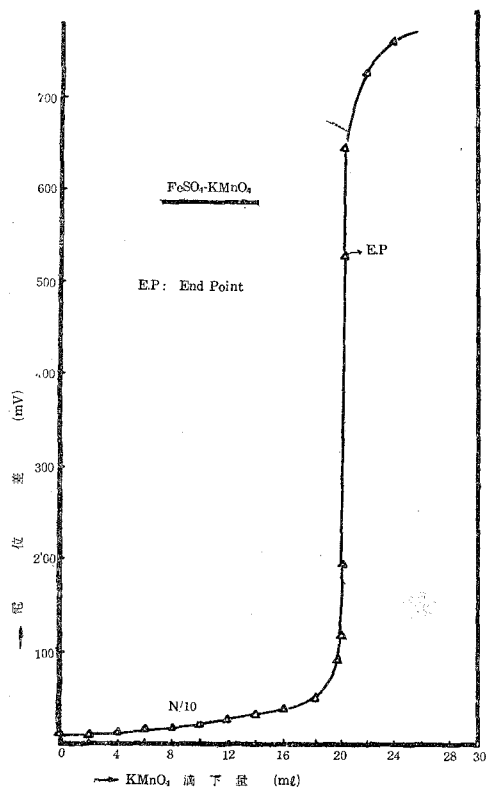


Fig. 1 Pt⁺-Ni 滴定曲線

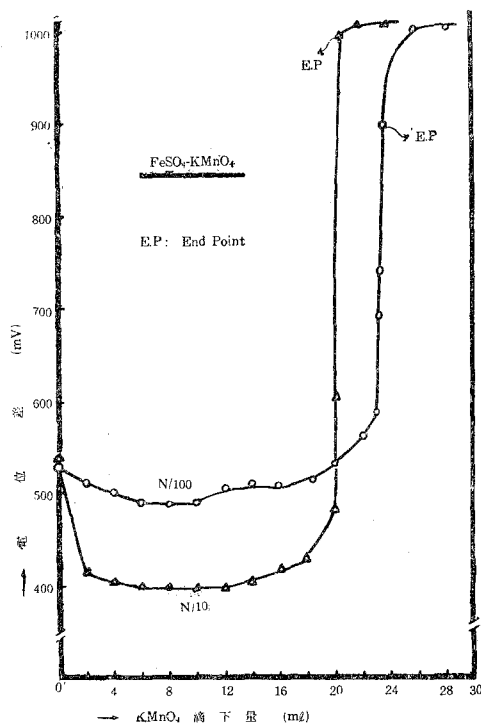


Fig. 2 Pt⁺-Ag 滴定曲線

7) 上野, 太刀川: 室工大研報, 2, 762, (1957).

差(mV:millivolt), 横軸は滴定液の滴下量(ml: milliliter)を表わしている。また, 電極の右肩に付してある+(プラス)の記号はその極性を示している。

KMnO₄ 法による第一鉄塩(FeSO₄)およびH₂O₂, K₂Cr₂O₇ 法による第一鉄塩(FeCl₂), KBrO₃ 法によるAs₂O₃の各滴定の際, Pt⁺-Ni, Pt⁺-Ag, Pt⁺-W, Pt⁺-Sbの4組合せによりえられた滴定曲線ならびに終点における電位差変化(ΔE/ΔV)を順次考察する。

(i) KMnO₄ 法による第一鉄塩(FeSO₄)の滴定

この滴定におけるPt-Ni, Pt-AgおよびPt-WによるN/10, N/100溶液の滴定曲線はFig. 1, 2, および3のようである。なお, Pt-Sbはこの滴定では終点における電位差変化が表われず, 従つて使用不可能であつた。また, Pt-AgはN/10溶液の場合にはよかつたのであるが, N/100溶液においてはPt-Sbの時と同様, 終点が表われず, 使用不可能であつた。

Pt-Niの場合, 図から明らかなように, N/10溶液においては最初の2ml滴下により電位は約70~100mV程度降下し, 約10ml附近まで徐々に降下した。以後ここを最低として徐々に上昇し, 終点において300~400mVに達する急激な電位差変化を示した。しかし, 常法による終点(滴下量:20.30ml)より約1.9%遅れて表われた。

N/100溶液においては, N/10溶液の場合と同様, 滴下量約10ml附近まで徐々に電位は降下した。以後徐々に上昇, 終点において約50~70mVの急激な変化を示した。しかし, この濃度の場合もN/10溶液の場合と同様, 常法による終点(滴下量:23.20ml)より約1.9%遅れた。

滴定終了後, ニッケル電極の表面はN/10, N/100溶液いずれの場合も黒色の酸化被膜によりおおわれていた。標準酸化還元電圧⁸⁾によると, Fe⁺⁺=Fe⁺⁺⁺+eは-0.771であり, Ni=Ni⁺⁺+2eは0.250で前者より後の方が還元電圧は大である故, 当然反応生成物, Fe₂(SO₄)₃はニッケルによつてFeSO₄に還元され, 従つてこれが過剰のKMnO₄を消費し, 終点の遅れになる。がしかし, ニッケルの酸化被膜は滴定初期に形成され, 不溶解性でかつ相当程度の厚さと強さ

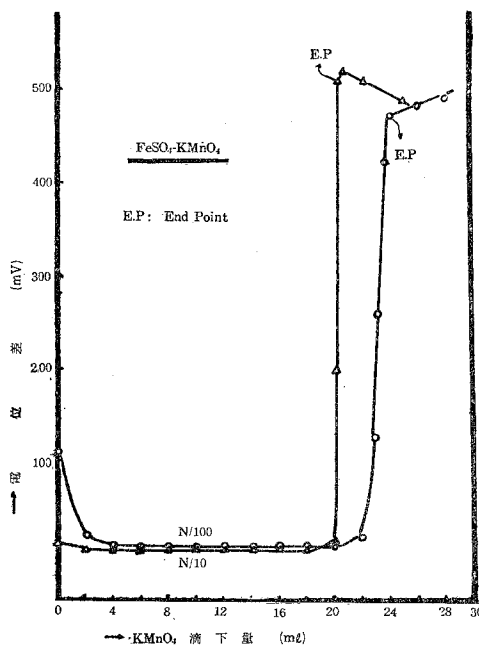


Fig. 3 Pt⁺-W 滴定曲線

8) Latimer, W. M.: "The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions," 2nd Ed., Prentice-Hall, Inc., New York. p. 342-344.

をもっているため、前述の還元がはばまれる。従つて1.9%位の終点の遅れで終つたと考えられる。

一方、使用不可能であつたPt-Sbにおいては、N/10およびN/100溶液いずれの場合にも滴定初期において黒色被膜によりおおわれていたが、終点近傍に至つて被膜がなくなつた。滴定間に生成された $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ はアンチモンによつて FeSO_4 に還元される⁹⁾。そして、ニッケル極と異なつて滴定中に電極表面上に形成された酸化被膜は弱かつ可溶性のためか、あるいは酸化被膜が薄いためイオンの出入が自由に行なわれ、アンチモンによる還元が進み過剰の KMnO_4 の消費をきたす、すなわち、正しい終点を示さぬものと思われる。

Pt-AgにおいてはN/10溶液の場合のみが滴定可能であつた。すなわち、滴定開始前電位は10~20 mVにあつてかつ安定であつた。滴定開始後は滴下量18 ml附近までは2 mlに対し数 mVの割合で電位上昇し、その後、上昇度も大きく、終点においてPt-Niの場合と同程度の電位変化(上昇)を示した。しかし、終点は0.9%遅れて表われた。

一方、N/100溶液の場合はPt-Sbと同様、明確な終点における電位変化を示さず、かつ、終点を過ぎて KMnO_4 の淡紅色が表われなかつた。この事は前述したように銀極の還元作用によるものと思われる。すなわち、銀は亜鉛、カドミウム、アルミニウムなどととも第二鉄塩の還元で使用されている事は衆知のとおりである。しかし、N/10溶液の場合は滴定開始後間もなく表面にその割に安定な酸化被膜が形成され、銀による第二鉄塩の還元がはばまれて、0.9%の遅れですんだものと思われる。

Pt-WにおいてはN/10およびN/100溶液いずれの場合も他の組合せより鋭敏な終点を示した。すなわち、N/10溶液においては滴定開始前の電位は10数 mV前後であつたが、最初2 ml滴下すると、約10 mV電位降下を示した。それ以後、滴下量14 ml附近までは降下を続け、0.1 mVないしそれ以下の電位を示したが、再び徐々に上昇、終点において約400~500 mVの大きな電位変化(上昇)を示した。終点後は滴下量0.5 mlまでは上昇、以後再び降下した。

一方、N/100溶液においては滴定曲線の傾向としてはN/10溶液の場合と同様である。すなわち、滴定開始前、電位は約120~150 mV位でN/10溶液のそれに比較して高い。従つて、最初2 ml滴下するとその降下度も大きく約100 mVあり、滴下量約14 ml附近までは降下し、以後再び上昇し、終点において約100~150 mVの電位上昇を示した。終点後は滴下量とともにそのまま電位は上昇した。

つぎにN/10, N/100各溶液における各組合せの終点における電位差変化($\Delta E/\Delta V$)を示すと第1表のようである。

9) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Teil 18, Antimon B2, (1949) p. 272.

第1表 ($\Delta E/\Delta V$:mV)

濃度	極名		
	Pt-Ni	Pt-Ag	Pt-W
N/10	300~400	300~400	400~500
N/100	50~70	—	100~150

(ii) KMnO_4 法による H_2O_2 の滴定

この滴定における Pt-Ni, Pt-Ag, Pt-W, Pt-Sb による 0.3% および 0.03% 溶液の滴定曲線は Fig. 4, 5, 6 および Fig. 7 のとおりである。すなわち, Pt-Ni において, 0.3% 溶液の場合(終点:27.00 ml), 24 ml 付近までは滴下量 2 ml に対し数 mV 電位上昇し, 以後上昇度を増し, 終点において約 300~400 mV の急激な電位変化を示して終点に達した。終点后, 電位は僅かながら上昇した。

0.03% 溶液においては 0.3% 溶液の滴定曲線とほとんど同じ傾向であつた。すなわち, 電位は滴下量 12 ml 付近までは 2 ml に対し数 mV の割合で徐々に上昇し, 以後上昇度を増し, 終点(16.00 ml)においては約 200~250 mV の電位変化があつた。

滴定後, ニッケル極の表面はいずれの溶液の場合も黒色被膜でおおわれており, 他の 3 組

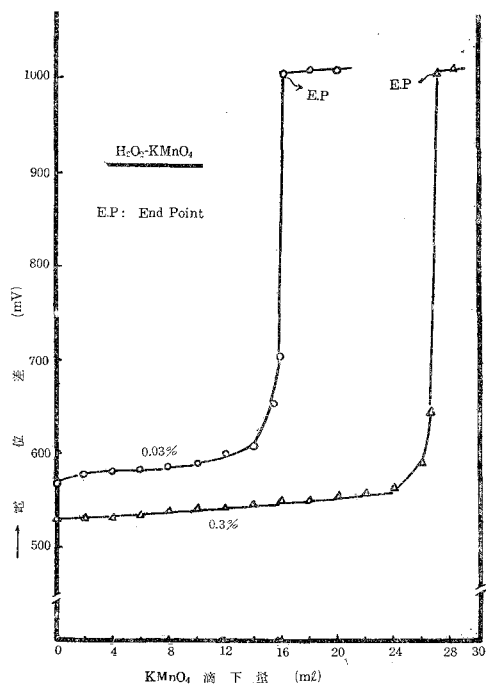


Fig. 4 Pt^+-Ni 滴定曲線

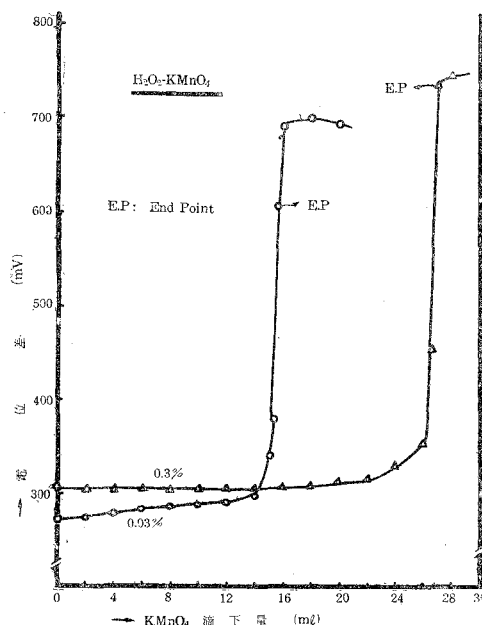
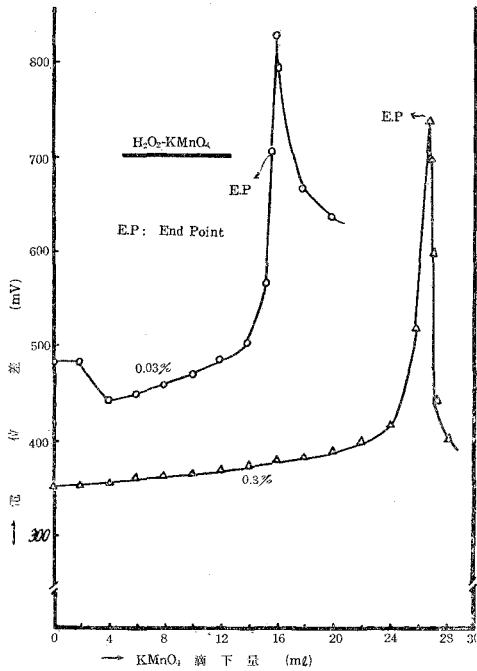
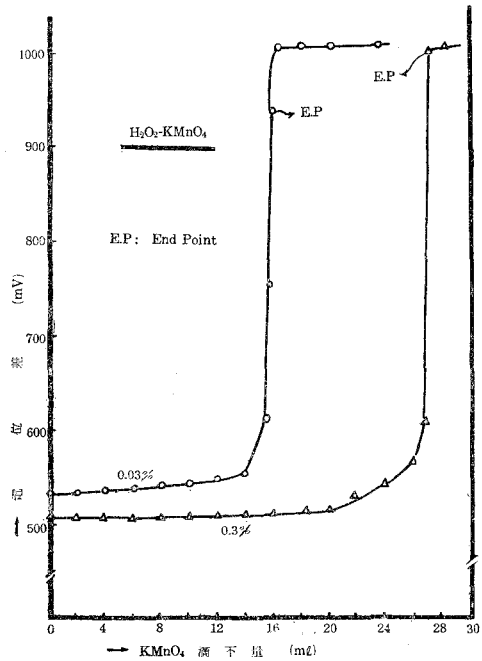


Fig. 5 Pt^+-Ag 滴定曲線

Fig. 6 Pt⁺-W 滴定曲線Fig. 7 Pt⁺-Sb 滴定曲線

合せに比較して電位の安定度が悪かつた。

Pt-Ag において、0.3% 溶液の場合、電位は 24 ml 附近までは Pt-Ni のように 2 ml に対し数 mV の割合で徐々に上昇した。終点において 350~400 mV の電位上昇があつた。終点後も電位はそのまま上昇した。一方、0.03% 溶液においては 0.3% 溶液と同じく電位は滴下量 14 ml 附近までは 2 ml に対し数 mV の割合で徐々に上昇、終点において 200~250 mV の変化を示した。終点後は滴下量 1 ml 附近(約 17 ml)まで徐々に上昇、その後降下した。

銀極の表面はニッケル極のように黒色酸化被膜でおおわれることなく輝きを失つた程度であつた。特に 0.03% 溶液の場合は滴定前と大して変化がないように見えた。

Pt-W においては他の 3 組合せと異なつた滴定曲線を示した。すなわち、0.3% 溶液においては滴下量 20 ml 附近までは 2 ml に対し数 mV の割合で徐々に上昇、以後上昇度を増し、終点において約 200~300 mV の電位上昇を示した。終点後は 1 滴(約 0.03 ml)の滴下により 50~100 mV の電位降下があり、その後も非常に大きな降下が続く、1 ml に対し約 300 mV であつた。

0.03% 溶液においては 0.3% 溶液と異なり、電位は最初 2 ml 滴下すると数 mV 上昇し、つぎに 2 ml 滴下すると約 40 mV 降下した。その後ここを最低電位として滴下量増加とともに上昇し、終点において約 150~200 mV の電位変化があつた。終点後は 0.3% 溶液の場合(終点

が最高電位)と異なつて、つぎに0.1 ml 滴下した所が電位が最高となり、再び降下した。しかし、終点後は0.3% 溶液程大きな電位の降下はなかつた。以上のようにこの組合せにおいて終点近傍で極端な電位の上昇、降下がある故1滴の加え過ぎによつて終点を見失う事がある。従つてこの組合せ使用にあつては十分な注意を払う必要がある。

Pt-Sb において、0.3% 溶液の場合、電位は滴下量約20 ml 附近までは2 ml に対し約0.5~5 mV 位の割合で徐々に上昇した。以後上昇度を増し、終点において約300~400 mV の電位変化があつた。0.03% 溶液の場合も前者と同じ傾向であり、すなわち、電位は滴下量約14 ml 附近までは2 ml に対し数 mV の割合で上昇、終点において約200~250 mV の電位変化があつた。終点後、0.2~0.3 ml 滴下量までは電位上昇は大きく、以後2 ml に対し数 mV の割合で漸次上昇した。

アンチモン極の表面は両溶液いずれの場合もニッケル極と同様、黒色被膜でおおわれている。しかし、他の滴定の場合と異なり、アンチモン極の使用が可能であつた事は極表面に生成された酸化被膜が相当の厚さをもち、かつ強く、 H_2O_2 をふくむ H_2SO_4 溶液にはとけない¹⁰⁾ 事を意味し、前述したような還元作用も全く行なわれなかつたと考えられる。つぎに0.3% および0.03% 溶液における各組合せの終点における電位差変化 ($\Delta E/\Delta V$) を示す第2表のとおりである。

第2表 ($\Delta E/\Delta V$: mV)

濃 度	極 名			
	Pt-Ni	Pt-Ag	Pt-W	Pt-Sb
0.3%	300~400	350~400	200~300	300~400
0.03%	200~250	200~250	150~200	200~250

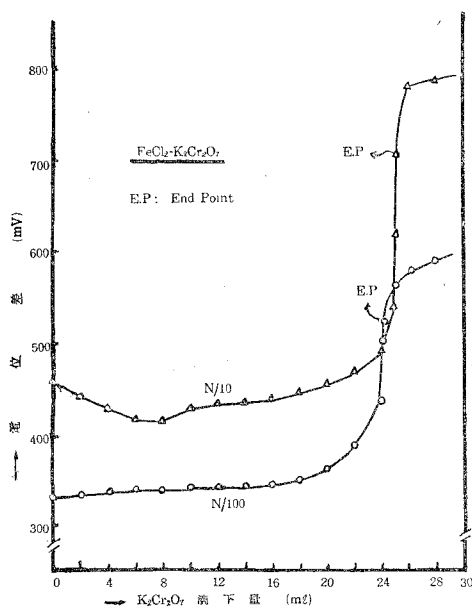
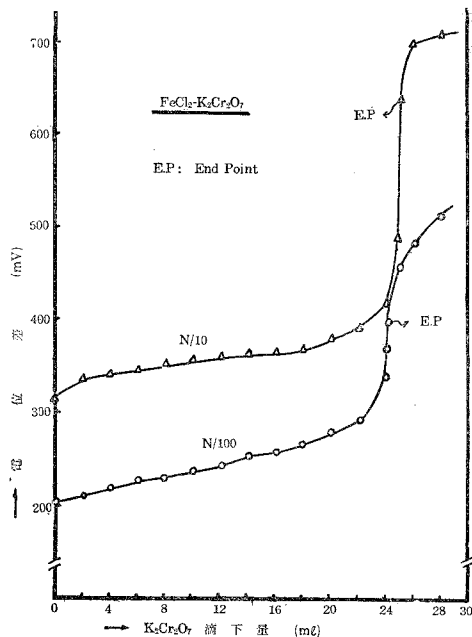
(iii) $K_2Cr_2O_7$ 法による第一鉄塩 ($FeCl_2$) の滴定

この滴定における Pt-Ni, Pt-Ag, および Pt-W による N/10 および N/100 溶液の滴定曲線は Fig. 8, 9 および Fig. 10 のとおりである。また、Pt-Sb は既に述べた $KMnO_4$ 法による $FeSO_4$ の滴定と同様に明確な終点を示さず、使用不可能であつた。

Pt-Ni において、N/10 溶液の場合、電位は滴下量 8 ml 附近(終点: 25.18 ml)まで降下し、その後、ここを最低電位として上昇した。終点においては約 80~100 mV の電位変化を示した。終点後は 0.2 ml 滴下の所まで大きい上昇度を示したが、その後は 2 ml に対して 10 mV 前後の電位上昇であつた。

一方、N/100 溶液の場合は N/10 溶液と異なつて滴下量 8 ml 附近までの電位降下は認めら

10) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Teil 18, Antimon B 2 (1949) p. 267.

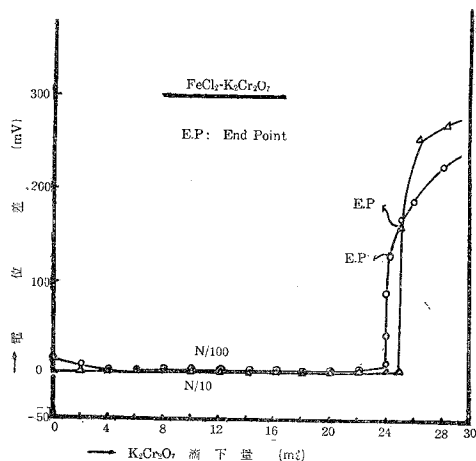
Fig. 8 Pt⁺-Ni 滴定曲線Fig. 9 Pt⁺-Ag 滴定曲線

れず、滴下量増加とともに徐々に上昇した。終点(終点:24.30 ml)において約20~40 mVの電位変化があつた。

ニッケル極の表面は黒色酸化被膜によりおわれていた。また、前述のKMnO₄法による第一鉄塩の滴定の際にみられた終点の遅れは、N/10, N/100溶液いずれの場合も表われなかつた。

Pt-Agにおいて、N/10溶液の場合、電位は最初の2 mlを滴下すると、15~30 mVの上昇を示し、その後滴下量20 ml附近までは2 mlに対し数 mVの割合で徐々に上昇した。終点において約120~160 mVの電位上昇変化があつた。終点後も上昇した。

一方、N/100溶液において、N/10溶液の場合と同様、滴下量増加とともに電位は上昇し、終点において30~50 mVの電位変化があつた。しかし、この滴定により求められた終点は指示薬による終点よりN/10溶液の場合は0.4%、N/100溶液の場合は0.8%遅れた。

Fig. 10 Pt⁺-W 滴定曲線

銀極の表面は両濃度溶液いずれも輝きをうしなう程度であつた。

Pt-W において、N/10 溶液の場合は滴定前の電位は 2~4 mV 間で、最初 2 ml 滴下すると、0.7 mV 位に降下し、18 ml 附近まで降下を続けて、約 0.3~0.4 mV になつた。以後、上昇して終点の 0.1 ml 前では約 7 mV 位に達し、終点において 100~160 mV の電位上昇を示した。従つて、曲線の形も普通の S 字型とは異なり、非常に明確な屈曲になつた。終点后、電位はそのまま上昇した。

N/100 溶液においては滴定前の電位は 20~30 mV を示して N/10 溶液の電位より高い値を示した。しかし、曲線の傾向は同様で、最初 2 ml 滴下すると約 10 mV 降下し、以後 18 ml 附近まで降下を続けて、電位は 3~4 mV で N/10 溶液の約 10 倍の値を示した。その後、24 ml 附近まで徐々に上昇し、終点の約 0.3 ml 前よりその上昇度を増し、終点に達した。N/10 溶液に比較して明確な終点を示さず、また、終点後も同様に電位上昇した。タングステン極の表面はほとんど変化しないように見えた。

つぎに、N/10, N/100 溶液における各組合せの終点における電位差変化 ($\Delta E/\Delta V$:mV) を示すと第 3 表のとおりである。

第 3 表 ($\Delta E/\Delta V$:mV)

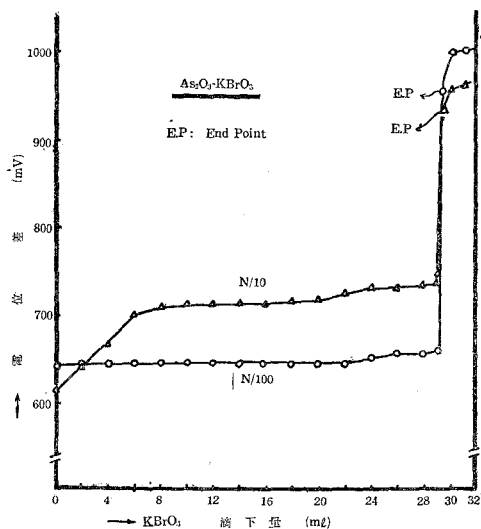
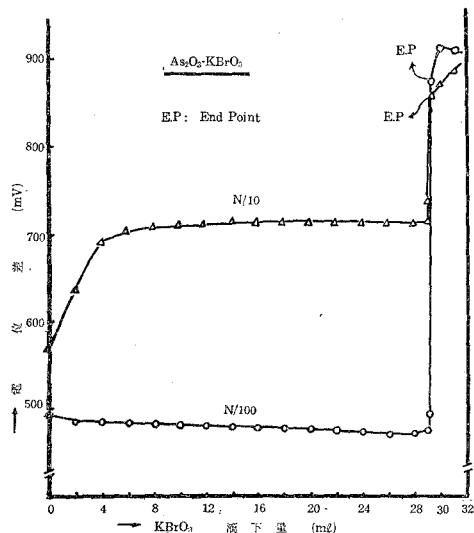
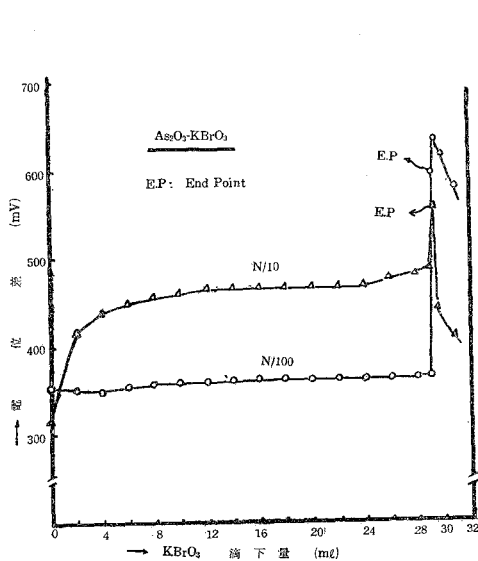
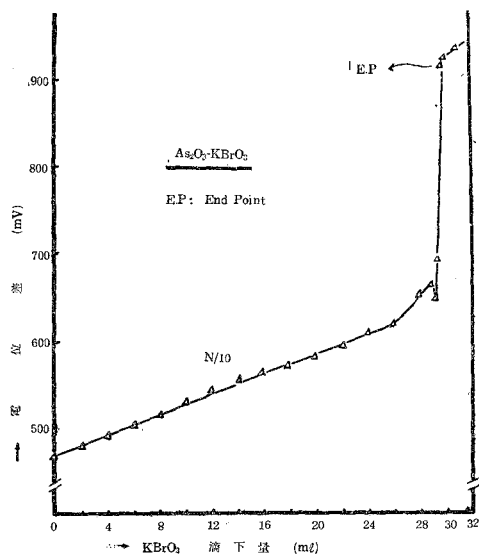
濃 度	極 名		
	Pt-Ni	Pt-Ag	Pt-W
N/10	90~100	120~160	100~160
N/100	20~ 40	30~ 50	30~ 50

(iv) KBrO_3 法による As_2O_3 の滴定

この滴定において、Pt-Ni, Pt-Ag, Pt-W および Pt-Sb による N/10 および N/100 溶液の滴定曲線は Fig. 11, 12, 13 および Fig. 14 のとおりである。しかし、Pt-Sb は N/100 溶液の場合は明確な終点を示さず使用不可能であつた。

Pt-Ni において、N/10 溶液の場合、電位は滴下量 8 ml 附近(終点:29.70 ml)までは 2 ml に対し約 20~30 mV 上昇した。その後 29 ml 附近までは 2 ml に対し数 mV、また終点 0.1 ml 前までは 0.1 ml に対し 1 mV 以下の電位変化(上昇)であつた。終点において約 180~200 mV の電位上昇があつた。前述の $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法による第一鉄塩の滴定における Pt-W の滴定曲線と同じような形を呈した。終点后、約 0.3 ml 附近までは 0.1 ml に対して 10 mV 前後の割合で上昇、その後 1 ml に対し数 mV の割合で上昇した。

一方、N/100 溶液においては、滴下量 8 ml までの急激な電位上昇は認められず、滴下量 29 ml 附近(終点:29.70 ml)までは 2 ml に対し数 mV の割合で徐々に上昇した。以後、0.1 ml に対し数 mV の割合で上昇し、終点においては約 300~350 mV の非常に大きい電位上昇を示

Fig. 11 Pt⁺-Ni 滴定曲線Fig. 12 Pt⁺-Ag 滴定曲線Fig. 13 Pt⁺-W 滴定曲線Fig. 14 Pt⁺-Sb 滴定曲線

した。終点后、0.1 ml 附近まで約 30 mV 上昇したが、その後電位上昇はゆるやかになった。

ニッケル極の表面は N/10, N/100 溶液いずれの場合も黒色酸化被膜でおおわれていた。

Pt-Ag において、N/10 溶液の場合、電位は滴下量 6 ml 附近までは 2 ml ごとに約 70, 50, 20 mV のように上昇した。その後、上昇は非常にゆるやかで、29 ml 附近までは 2 ml に対し数 mV の割合、終点の約 0.5 ml 前までは 0.1 ml に対し約 1~3 mV、終点に至つて約 120~150

mV の電位上昇があつた。終点後も電位は上昇し続けた。

N/100 溶液においては N/10 溶液の場合と異なり、電位は滴下量増加とともに終点の 0.2~0.3 ml 前までは 2 ml に対し約 1~3 mV の割合で降下した。その後、0.1 ml に対して 4~20 mV 上昇し、終点において約 300~350 mV の電位上昇があつた。終点后、0.3 ml 附近まで上昇し、以後再び降下した。

銀極の表面は N/10, N/100 溶液いずれの場合も輝きを失う程度であつた。

Pt-W においては前述した KMnO_4 法による H_2O_2 の滴定曲線と同じ形で、他の 3 組合せと異なつていた。すなわち、N/10 溶液において電位は最初 2 ml 滴下すると約 100 mV 急激に上昇し、以後 2 ml に対し約 20, 10 mV また 6 ml 附近から 29 ml 附近までは約 1~4 mV の割合で上昇した。終点 0.03 ml 前では 0.1 ml に対し約 1~2 mV、終点に至つて 50~70 mV の電位上昇があつた。終点后は 0.1 ml 滴下によりこの終点を頂点として約 80~100 mV の電位降下があり、終点における電位変化 ($\Delta E/\Delta V$) より大きかつた。以後電位は滴下量とともに降下した。

一方、N/100 溶液においては N/10 溶液と異なり、電位は上昇せず、滴下量約 20 ml 附近までは 2 ml に対し約 0.5~1 mV の割合でごくゆつくりと降下し、以後 29 ml 附近までは 1~3 mV 上昇したが、多少不安定であつた。終点の約 0.5 ml 附近では 0.1 ml に対して 1~3 mV、終点においては約 260~300 mV の電位上昇があつた。終点后 0.1 ml 滴下すると約 30~50 mV 上昇し、以後ここを頂点として降下した。がしかし、N/10 溶液の場合に比較して降下度は小さく、終点における電位変化(上昇)が終点後のそれより小さいような事はなかつた。

ダングステン極の表面は N/10, N/100 溶液いずれの場合もほとんど変化がないようであつた。

Pt-Sb において、N/10 溶液の場合、電位は滴下量 26 ml 附近までは直線的に上昇し、以後上昇度を増し、29 ml 附近まで続いた。その後 29.30 ml 附近まで降下し、以後再び上昇、200~250 mV の電位変化を示して終点に至つた。しかし、求められた終点は指示薬により求められた終点より 0.7% 遅れて表われた。一方、N/100 溶液においては明確な終点がえられなかつた。アンチモン極の表面は N/10, N/100 溶液いずれの場合も黒色酸化被膜によりおおわれていた。以上のように N/10 溶液において終点は遅れるけれど、求められ、N/100 溶液においては全然求められぬ事は前述したニッケル、銀極の場合と同様である。すなわち、N/10 溶液においては滴定初期に割合に安定な黒色酸化被膜が形成され、アンチモン極による還元がはばまれるが、N/100 溶液においては酸化被膜は形成されるが、前者の場合に比して弱く、この被膜を通してイオンの出入があり、アンチモン極による還元が行なわれると同時に、被膜自体が可溶性であるためと考えられる。

この KBrO_3 法による As_2O_3 の滴定の場合は他の滴定と相違して N/10 溶液における終点の

$\Delta E/\Delta V$ より N/100 溶液のそれが大きく、非常に明確に表われた。また、Pt-Ni, Pt-Ag, Pt-W において滴定曲線の形は終点に至るまで N/10, N/100 溶液いずれの場合もよく似ていた。

つぎに N/10, N/100 溶液の終点における電位差変化 ($\Delta E/\Delta V$) を示すと第 4 表のとおりである。

第 4 表 ($\Delta E/\Delta V$:mV)

濃 度	極 名			
	Pt-Ni	Pt-Ag	Pt-W	Pt-Sb
N/10	180~200	120~150	50~70	200~250
N/100	300~350	300~350	260~300	—

IV. 結 言

以上述べた所を要約するとつぎのようである。

(1) KMnO_4 法による第一鉄塩 (FeSO_4) の滴定において N/10, N/100 溶液いずれの場合においても Pt-W がもつともよく、Pt-Ni は明確な終点を示すが、N/10, N/100 溶液において約 1.9% の終点の遅れがあつた。Pt-Ag は N/10 溶液においては前 2 組合せと同様に明確な終点を示すが、0.9% の終点の遅れがあつた。一方、N/100 溶液においては終点が求められなかつた。Pt-Sb は全然終点が示されず、従つて使用不可能であつた。

(2) KMnO_4 法による H_2O_2 の滴定において、0.3%, 0.03% 溶液いずれの場合も Pt-Ni, Pt-Ag, Pt-Sb がよく、これについて Pt-W がよかつた。しかし、Pt-W は他の 3 組合せと異なり、S 字型とならず、極端な山形となつた。

(3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法による第一鉄塩 (FeCl_2) の滴定において、Pt-Ag および Pt-W は N/10, N/100 両溶液においてはほぼ同程度の終点における $\Delta E/\Delta V$ の値を示したが、前者は N/10 溶液において 0.4%, N/100 溶液において 0.8% の終点の遅れがあつた。Pt-Ni がこれについだ。Pt-Sb は明確な終点を示さなかつた。

(4) KBrO_3 法による As_2O_3 の滴定において、N/10 溶液の場合、終点における $\Delta E/\Delta V$ の大きさは Pt-Sb, Pt-Ni, Pt-Ag, Pt-W の順であつた。しかし、Pt-Sb の終点が 0.7% 遅れて表われた。一方、N/100 溶液の場合、Pt-Ni, Pt-Ag, Pt-W の順で、Pt-Sb は明確な終点を示さなかつた。また、N/100 溶液における終点の $\Delta E/\Delta V$ の値は N/10 溶液の値より大きかつたという他の 3 滴定と全く異なつた結果がえられた。

最後に本研究に御懇切な御教示を賜つた北海道大学理学部太秦康光博士に感謝の意を表します。

(昭和 33 年 4 月, 日本化学会第 11 年会講演)

(昭和 33 年 4 月 24 日受理)