

電位差滴走法によるシアン化物の定量

その他（別言語等） のタイトル	The Potentiometric Determination of Free Cyanide and Argenticyanide
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	2
ページ	377-381
発行年	1959-06-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/3130

電位差滴定法によるシアン化物の定量*

上野幸三・太刀川哲平

The Potentiometric Determination of Free Cyanide and Argenticyanide

Kozo Ueno and Tetsuhei Tachikawa

Abstract

In the previous paper, the potentiometric titration of halides with silver nitrate solution has been investigated by our use of four bimetallic electrodes, Pt-Ni, Pt-Ag, Pt-W, and Pt-Sb.

In this paper, the determinations of free cyanide and argenticyanide with silver nitrate solution are carried out in the concentration range of N/10 and N/50, by our use of bimetallic electrodes, Pt-Ni, Pt-Ag, Pt-W, and Pt-Pd. The titration curves and the changes of potential at the end point ($\Delta E/\Delta V$) have been obtained at the same time.

The results obtained are summarised as follows;

- (1) Each of the four couples has the two distinct sudden changes in the potential during the titration. The first change coincides with the appearance of turbidity. The second fluctuation in potential occurs when the silver cyanide is completely precipitated. Accordingly, both ions can be determined by the same run of the buret with silver nitrate solution in the case of both N/10 and N/50.
- (2) For Pt-W, the potential increases rapidly at the two end points; on the other hand, each of the three others decreases rapidly and forms the reverse S-shaped titration curve.

I. 緒 言

電位差滴定法によるシアン化物および銀シアン化物の定量に関しては多くの研究が行われている。すなわち、R. M. Wick¹⁾ および E. Müller & H. Lauterbach²⁾ 等は甘コウ電極—銀電極(指示電極)を用いて滴定すると二つの明瞭な電位変化を生ずる。すなわち、最初の電位変化は濁りの生ずる所と一致し、また、第二の電位変化は反応の完結点とよく一致し、この位置は第一の電位変化の位置の倍の所にある。また、この第二の電位変化はシシアノ銀酸銀(青酸銀)が完全に沈澱し、銀イオン濃度が急激に増加するため、銀電極の起電力が増加するから起ると

* 本報を電位差滴定法における電極(双金属)の選択についての第7報とする。

述べている。

H. J. Read & C. P. Read³⁾等は白金—タングステンの組合わせを用いて銀シアン化物の定量を試み、また、J. N. Gregory & R. R. Hugan⁴⁾等は飽和甘コウ電極—銀電極を用いてシアン化物および銀シアン化物を定量し、銅、亜鉛、フェロシアン化物等の影響を調べている。阿知波⁵⁾も甘コウ電極—銀電極を用いて同様の研究を行つている。

しかし、双金属電極系の電極はあまり知られていないので、前報⁶⁾にひきつづき白金とニッケル、銀、タングステンおよびパラジウムの4組合わせを用いてそれらの滴定曲線ならびに終点における電位変化について比較、検討したので報告する。

II. 実 験

(1) 装 置

電位測定には島津 K-2 型精密級電位差計を用いた。

(2) 電 極

使用電極の寸法はつぎのとおりである。

白金：0.91×15，ニッケル：0.75×18，銀：1.43×17，タングステン：0.52×20，パラジウム：0.35×8 (ただし、直径×長さ 単位：mm)。

(3) 試 薬

硝酸銀および青酸カリは1級品(関東化学)をそのまま使用し、常法のように0.1 N および0.02 N 溶液にそれぞれ調製した。なお、硝酸銀溶液は塩化ナトリウム標準溶液により標定した。

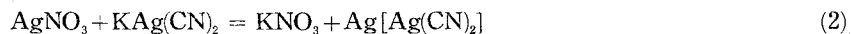
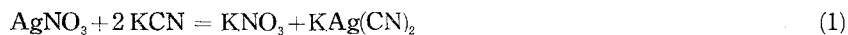
(4) 電位測定要領

電位は滴定前にエメリー研磨紙 0/5~0/6 でよく研磨してからベンジンで洗い、ろ紙でふきとつた。電位測定要領はつぎのとおりである。すなわち、200 ml ビーカーに試料 25 ml をピペットではかり取り、水で倍に稀釈した。これに使用電極ならびに攪拌器(電動式)を入れ、電位安定後、最初 1 ml ごとに、終点付近においては 0.02~0.1 ml 滴下ごとに電位を測定した。

また、実験は室温(20±2°C)で行つた。1回の滴定所要時間は30~40分であつた。

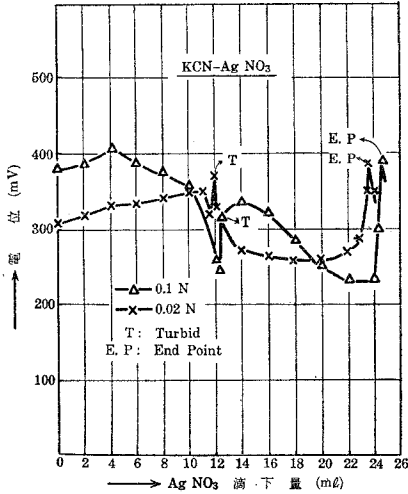
III. 実験結果および考察

硝酸銀溶液を青酸カリ溶液に滴加すると、つぎの反応式のごとく反応は進行する。

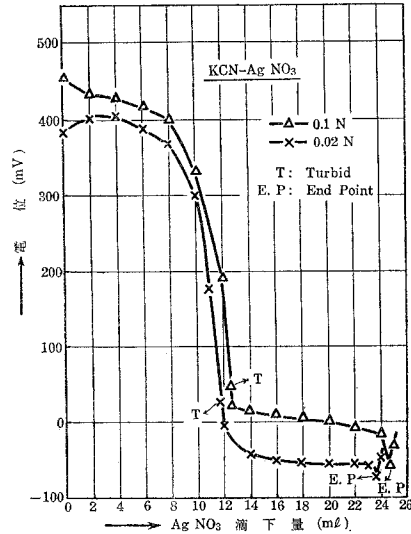


従つて滴定曲線における T* (Turbid) は反応式 (1), すなわち, 白濁の生成開始点 (Liebig 法) であり, また, E.P.** (End Point) は反応式 (2), すなわち沈澱の完結点を示す。

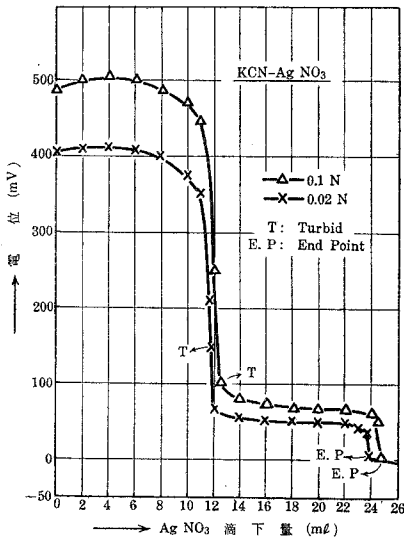
滴定開始前あるいは滴定間の電位は 4 組合せとも各滴定ごとに数 mV から 10~20 mV の範囲の差があつた。しかし, 終点 (T および E.P.) はよく一致し, また, 上述の電位の差に



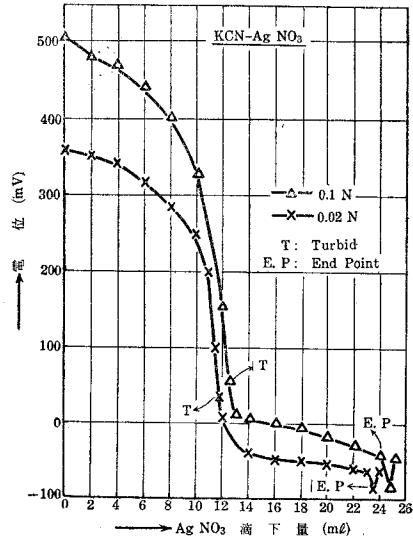
第1図 Pt-W 滴定曲線



第2図 Pt-Ag 滴定曲線



第3図 Pt-Pd 滴定曲線



第4図 Pt-Ni 滴定曲線

* T を第1終点とよぶ。

** E.P. を第2終点とよぶ。

応じ滴定曲線の再現性があつた。

0.1 N および 0.02 N 青酸カリ溶液を 0.1 N および 0.02 N 硝酸銀溶液で滴定を行つた。

Pt-W, Pt-Ag, Pt-Pd および Pt-Ni の各組合わせを用いた滴定曲細を示すと、第 1, 第 2, 第 3 図および第 4 図のとおりである。

図より分るように、滴定曲線の形は Pt-Pd, Pt-Ag および Pt-Ni が逆 S 字形を示し、一方、Pt-W のみが異なつた形を示した。ただし、Pt-Pd および Pt-Ag は Pt-Ni と異なり、第 2 終点后直ちに電位は上昇した。

第 1 および第 2 終点における電位変化は Pt-Pd, Pt-Ag および Pt-Ni は降下し、一方、Pt-W は上昇した。しかし、Pt-W の組合わせについては H. J. Read & C. P. Read³⁾ 等の結果と相違していた。すなわち、第 2 終点到達前に若干電位が上昇し、終点においては急激な降下を示したと述べているが、著者らのえた結果は第 1 および第 2 終点において上昇→降下の傾向を示し、この上昇点が終点となつた。特に第 1 終点においては 0.02 N 溶液、また、第 2 終点においては 0.1 N および 0.02 N 溶液いずれも明らかに上述の傾向を表わしていた。なぜこのような結果の相違が生じたかについてはまだ十分な結論がえられていない。しかし、前報⁷⁾のこの組合わせを用いた各ハロゲン化物の定量の場合にも終点を頂点として極端な電位の上昇→降下の曲線がえられており、また、第 1 終点の濁り初めの点 (肉眼による) と最大電位上昇点とがよく一致したことを考え合わせると、この電位上昇点を第 1, 第 2, の終点とするのがよいと思う。かつ、異なつた結果の原因については電極 (特に W) の純度が異なることも考えられ、また、Pt および W の金属電極は、滴定間に組成を変えつつある溶液と、ある時間経過後平衡状態に達する。しかし、著者等と滴定速度が違うため、この状態に相違が生じているなど挙げられるが、今後この問題に関しては電気化学的に検討を加えたい。

つぎに、4 組合わせを用いてえられた 0.1 N および 0.02 N 両溶液の第 1, 2 終点における電位変化 ($\Delta E/\Delta V$) を示すと第 1 表のとおりである。

第 1 表

(単位: mV)

濃度 \ 終点	極 名							
	Pt-W		Pt-Ag		Pt-Pd		Pt-Ni	
	第 1	第 2	第 1	第 2	第 1	第 2	第 1	第 2
0.1 N	30~40	50~70	90~120	10~20	80~100	10~20	50~70	30~50
0.02 N	20~30	30~70	30~50	10前後	20~40	10前後	30~40	10~20

なお、シアン化物の定量の場合、白濁の生成開始点を終点とする方法は Liebig によつて案出され、この方法がよく用いられている。そして、4 組合わせによつて求められた最初の最高電位変化点と Liebig 法による終点とは、実験誤差範囲内でよく一致した。また、この終点

の2倍が第2の最高電位変化点と一致した。

上表に示すように、0.1 N 溶液の場合、第1 終点における電位変化の大きさは Pt-Ag, Pt-Pd, Pt-Ni および Pt-W の順であり、一方第2 終点においては Pt-W, Pt-Ni の順で Pt-Ag, Pt-Pd は同程度の電位変化を示した。

0.02 N 溶液の場合、第1 終点における電位変化の大きさは、4 組合わせいずれも同程度で特別優劣はつけられなかつた。また、第2 終点においては、Pt-W のみが一番大きく、他の3 組合わせはほぼ同じ位の電位変化を示した。

0.1 N および 0.02 N 溶液の場合、Pt-W を除く 3 組合わせでは、第1 終点の電位変化 ($\Delta E/\Delta V$) の大きさは第2 終点のそれより大きかつたが、Pt-W の組合わせにおいては、他の3 組合わせとは逆の結果がえられた。この原因については今後さらに検討を加えたい。

滴定間あるいは滴定後の電極の表面は Pd および Ag 電極が白色被膜でおおわれ、ほかの Pt, W および Ni 電極はほとんど変化しなかつた。

IV. 結 言

以上えられた結果を要約すると、つぎのとおりである。

(1) Liebig 法により求めた終点と本法により求めた第1 終点とは 4 組合わせいずれもよく一致した。また第1 終点の倍のところが第2 終点となつた。

(2) 0.1 N 溶液の場合、第1 終点の電位変化の大きさは Pt-Ag, Pt-Pd, Pt-Ni, および Pt-W の順で、一方、第2 終点においては Pt-W, Pt-Ni の順で、Pt-Ag, Pt-Pd は同じ位の電位変化を示した。0.02 N 溶液の場合、第1 終点の電位変化は 4 組合わせはすべて同程度で、また第2 終点においては Pt-W がよく、他の3 組合わせは同程度の電位変化を示した。

(3) 0.1 N および 0.02 N 溶液の場合、第1 終点の $\Delta E/\Delta V$ は第2 終点のそれより大きかつた。しかし、Pt-W においては逆の結果がえられた。

(4) 4 組合わせのうち、Pt-W のみが第1 および第2 終点において電位上昇し、他の3 組合わせはいずれも電位降下を示し、逆 S 字形の滴定曲線をえがいた。

(昭和 33 年 12 月 5 日 日本分析化学会北海道支部第 3 回研究発表会において講演)

(昭和 34 年 4 月 30 日受理)

文 献

- 1) R. M. Wick: Bur. Standards J. Research., **7**, 913 (1931).
- 2) E. Müller & H. Lauterbach: Z. anorg. Chem., **121**, 178 (1922).
- 3) H. J. Read & C. P. Read: Metal Finishing, **39**, 612 (1941).
- 4) J. N. Gregory & R. R. Hughan: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 109 (1945).
- 5) 阿知波繁一: 電気化学, **12**, 142 (1944).
- 6) 上野幸三, 太刀川哲平: 室工大研報, **3**, 193 (1958).
- 7) 上野幸三, 太刀川哲平: 分析化学, **7**, 758 (1958).