

EDTAによる水銀(II)の双金属極電位差滴定

その他（別言語等） のタイトル	Bimetallic Potentiometric Titration of Mercury (II) with EDTA
著者	太刀川 哲平
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	4
号	3
ページ	703-709
発行年	1964-06-30
URL	http://hdl.handle.net/10258/3209

EDTA による水銀 (II) の双金属極電位差滴定*

太刀川 哲平

Bimetallic Potentiometric Titration of Mercury (II) with EDTA

Tetsuhei Tachikawa

Abstract

The potentiometric titration of mercury (II) with ethylenediaminetetraacetic acid and the reverse titration were carried out at pH 4 by use of seven bimetallic electrode couples: platinum-tungsten, platinum-nickel, platinum-silver, platinum-palladium, platinum-silver amalgam, platinum-zirconium and platinum-gold. The titration curves were constructed and the magnitudes of change in potential at the end point were determined for the seven couples.

In the case of titration of 0.1 N mercury (II) with 0.1 M EDTA, platinum-tungsten and platinum-nickel couples showed a titration curve with a peak and the potential at the end point increased abruptly. Platinum-palladium and platinum-zirconium couples presented a reverse S-shaped curve and the potential at the end point receded suddenly, while platinum-gold couple gave an S-shaped curve and the potential rose at the end point. Platinum-silver amalgam couple showed the same shape as platinum-tungsten couple, but the potential decreased.

For platinum-tungsten couple, there was a deviation of end point in the titration of 0.01 N mercury (II) with 0.01 M EDTA. Therefore, special care must be taken in using it.

I. 緒 言

著者らはさきに、鉄¹⁾および鉛²⁾につき双金属極電位差滴定法を試みた。その結果鉄について使用可能な組み合わせは白金—タングステン、白金—ジルコニウム、白金—銀、白金—銀アマルガム、白金—パラジウム、白金—金、白金—モリブデンおよび白金—ニッケルで、滴定曲線の形は逆L字形、S字形および逆S字形の3とおりを示した。また、鉛については白金—タングステン、白金—モリブデンおよび白金—銀アマルガムの3組み合わせが使用可能で、滴定曲線はいずれもS字形を示した。以上のように、滴定される金属イオンの種類により使用可能な電極の組み合わせ、滴定曲線の形および終点における電位差変化($\Delta E/\Delta V$)は異なっている。現在までに EDTA により水銀の電位差滴定法を行なった研究にはたとえば S. Siggia³⁾らの銀—甘コウ電極を用いてピリジン溶液中 (pH 6.5~7.2) で滴定した報告があり、また、C. N. Reilly^{4),5)}らの水銀電極を用い、酢酸アンモニウム緩衝液中 (pH 4.6) で滴定を行なったものもある。さら

* 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16報とする。

に、H. Khalifa⁶⁾らはアルカリ溶媒中 (pH 9~10) において硝酸第二水銀による逆滴定法とシアン化カリウムをいんぺい剤として用うる方法とを併用して水銀を含む三元系混合溶液を分析し、また、銅、亜鉛、マンガンなどの混合溶液中の水銀 (II) を銀アマルガムを指示電極としてヨウ化カリウムにより電位差法により定量した。その終点における電位の飛躍は硝酸第二水銀 0.1 ml あたり 60~90 mV, ヨウ化カリウム溶液 0.1 ml あたり 170~200 mV 程度であったと報告している。以上のように双金属極を用いた報告は非常に少ない。従って、本報においては 7 組合せすなわち、白金—タングステン、白金—ニッケル、白金—銀、白金—パラジウム、白金—銀アマルガム、白金—ジルコニウムおよび白金—金を用いて水銀 (II) の EDTA による電位差滴定およびその逆滴定を酢酸—酢酸ナトリウム緩衝液中 (pH 4.3) で行ない、滴定曲線ならびに終点における電位差変化を求め、比較検討を加えた。

II. 実 験

II.1 試 薬

II.1.1 EDTA 溶液

0.1 M EDTA 溶液は特級エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム (二水塩) 37.225 g を水にとかし、1 l とした。また、0.01 M EDTA 溶液は 0.1 M 溶液と同じ要領で調製した。

II.1.2 水銀 (II) 試料溶液

0.1 N 水銀 (II) 溶液は特級酢酸第二水銀 (和光純薬) 31 g を水にとかし、数 ml の酢酸を加え透明な溶液とし、さらに水を加え 1 l にした。0.01 N 溶液も同じ要領で作った。

II.1.3 3 酢酸—酢酸ナトリウム緩衝液

酢酸—酢酸ナトリウム緩衝液は 0.1 M 酢酸と 0.1 M 酢酸ナトリウム溶液を 1:1 の割合で混合して作った。この溶液の pH は 4.40 であった。

II.2 装 置

II.2.1 堀場 pH メーター

II.2.2 島津 K-2 型精密級電位差計

II.3 電 極

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)。

白金: 1 mm×20 mm, 銀: 1.1 mm×11 mm, 銀アマルガム: 1 mm×10 mm, タングステン: 0.5 mm×20 mm, ニッケル: 0.6 mm×4 mm, パラジウム: 1 mm×17 mm, ジルコニウム: 1 mm×8 mm, 金: 1 mm×9 mm。なお、銀アマルガム極はあらかじめ前処理をし表面を清浄にした銀極を純水銀にしたし、蒸留水で洗い口紙でふきとってから使用した。銀アマルガム極以外の電極は滴定ごとにエメリー研磨紙 0/5~0/6 でみがき、ベンゼンで洗い、口紙でふきとり使用した。

II・4 電位差測定要領

水銀(II) 溶液あるいは EDTA 溶液 (逆滴定の場合) 5 ml を 200 ml ビーカーにとり, これに酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 45 ml を加え, 全量を 50 ml とした。この溶液の pH は 4.30 であった。こ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系をいれ, 電位の安定をまち, 最初は 1 ml きざみに, 終点近傍においては 0.02 ml ごとに電位を測定した。滴定中は磁気かきまぜ機により一定速度でかきまぜた。一回の滴定所要時間は 20~30 分で, 室温 ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) において行なった。

III. 実験結果および考察

III・1 滴定曲線

滴定曲線は EDTA 溶液による水銀 (II) 溶液の滴定の場合, II・4 の項にのべた 0.1 N および 0.01 N 水銀 (II) 試料溶液を 0.1 M および 0.01 M EDTA 溶液でそれぞれ滴定して求めた。逆滴定の場合も同じ要領で求めた。

7 組合せの滴定開始前あるいは滴定間の電位は一定の値を示さず, 数 mV から数十 mV 範囲の差があった。しかし, 前述の電位の違いに応じ滴定曲線の再現性があり, かつ終点はよく一致した。また, おおのこの組合せにおいて電位が正を示す場合, 白金極が電位差計に対して+ (プラス側) に接続され, 負の場合はその極性が逆になったことを示している。

つぎに, 白金-タングステン, 白金-ニッケル, 白金-銀, 白金-パラジウム, 白金-銀アマルガム, 白金-ジルコニウムおよび白金-金の 7 組合せを用い, 0.1 N 溶液の正逆両滴定を行ない求められた滴定曲線を Fig. 1~7 に示す。

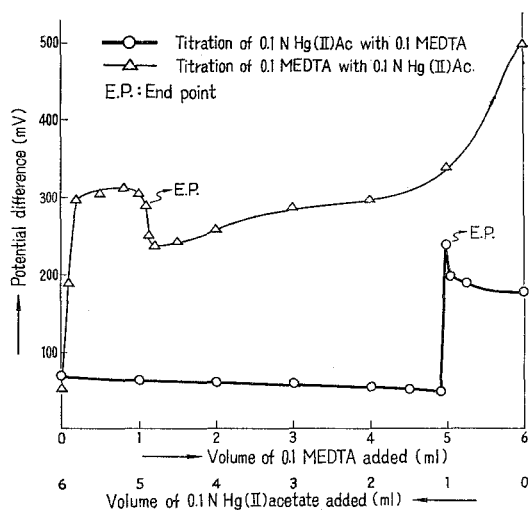


Fig. 1. Titration curves for Pt-W couple.

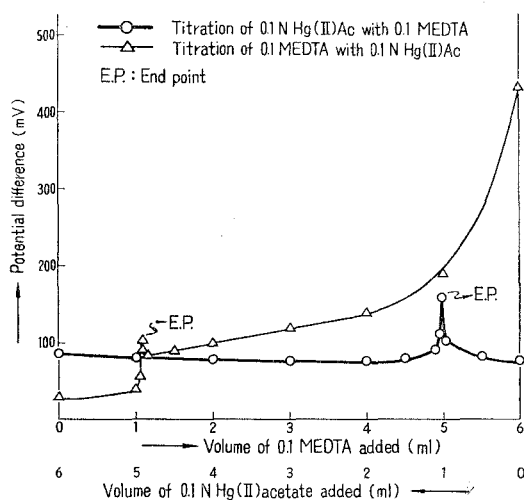


Fig. 2. Titration curves for Pt-Ni couple.

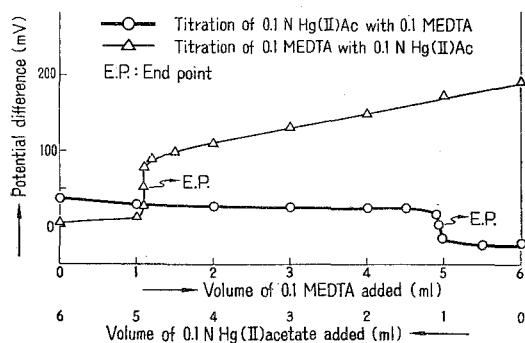


Fig. 3. Titration curves for Pt-Ag couple.

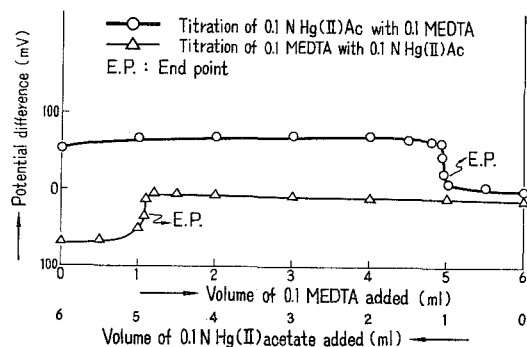


Fig. 4. Titration curves for Pt-Pd couple.

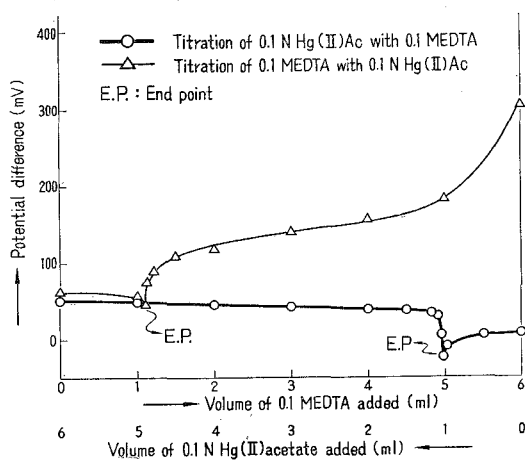


Fig. 5. Titration curves for Pt-Ag-Amalgam couple.

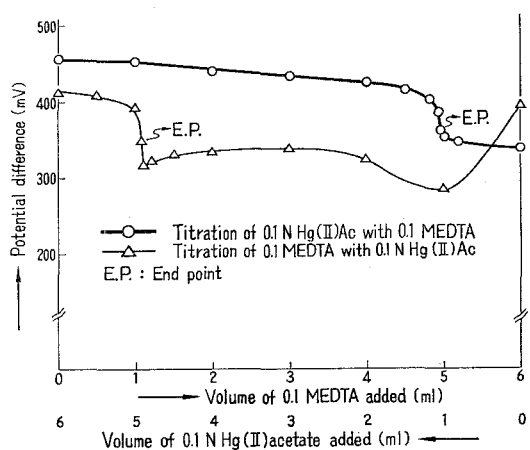


Fig. 6. Titration curves for Pt-Zr couple.

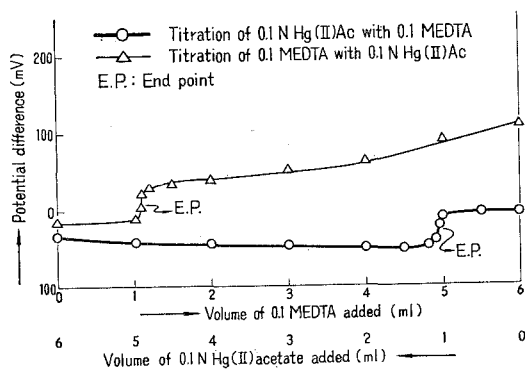


Fig. 7. Titration curves for Pt-Au couple.

EDTA 溶液による水銀 (II) 溶液を滴定した場合**, Fig. 1 および Fig. 2 が示すように, 白金—タングステンおよび白金—ニッケルの組合わせはピーク形になり, また, Fig. 3, 4 および Fig. 6 よりわかるように, 白金—銀, 白金—パラジウムおよび白金—ジルコニウムの組合わせは逆 S 字形の滴定曲線を示した。白金—銀アマルガムの組合わせは Fig. 5 の示すように, 上述の白金—タングステン組合わせのピーク形になった。しかし, 下向きであった。白金—金の組合わせは Fig. 7 のように, S 字形の滴定曲線を示した。以上上向きピーク形, 下向きピーク形, S 字形および逆 S 字形の 4 通りの滴定曲線をそれぞれ示すことがわかった。

一方, 逆滴定の場合は正滴定の滴定曲線の形の逆の形にかならずしもならない組合わせもあった。すなわち, 白金—タングステンにはピーク形とはならず, 一つの隆起部をもった曲線となった。このような現象はおそらくタングステン表面に対する水銀 (II) イオンとエチレンジアンイオン (Y^{4-}) との吸着および脱着速度の違い, あるいは反応中に起る溶液組成変化に対する平衡到達時間の違いなどに起因するものと考えられるが, この問題については今後検討を加えたい。白金—ニッケルは上向きピーク形, 白金—銀, 白金—パラジウムおよび白金—ジルコニウムのおおのの組合わせは S 字形, 白金—金は正滴定と同様 S 字形を示した。また, 白金—銀アマルガムは下向きピーク形であった。

0.01 N 溶液の場合の正滴定において使用可能な組合わせは白金—ニッケル, 白金—銀アマルガム, 白金—ジルコニウムおよび白金—金の組合わせであった。これらの組合わせによって求められた滴定曲線は電位の差はあったが, 形はほぼ同じであった。従って, これらの滴定曲線は図示しなかった。

逆滴定の場合はすべての組合わせは使用不可能であった。

III・2 終点における電位差変化の大きさ

7 組合わせを用いて EDTA より水銀 (II) 溶液の滴定ならびにその逆滴定の際にえられた終点における電位差変化の大きさ ($\Delta E/\Delta V$) を示すと Table 1 のとおりである。

Table 1. The magnitudes of the change in potential at the end point in the titration of Hg (II) with EDTA and *vice versa*. ($\Delta E/\Delta V$: mV, ΔV : 0.02 ml)

Concentration	Titration	Electrode couple						
		Pt-W	Pt-Ni	Pt-Ag	Pt-Pd	Pt-Ag-amalgam	Pt-Zr	Pt-Pu
0.1	A***	150~200	20~40	10~15	10~20	15~20	≥ 10	≥ 10
	B***	20~30	≥ 10	15~20	10~20	≥ 10	20~30	≥ 10
0.01	A	—	10~15	—	—	≥ 10	10~15	≥ 10
	B	—	—	—	—	—	—	—

** 本滴定を正滴定, この逆を逆滴定とよぶ。

*** A: Titration of Hg (II) with EDTA, B: Titration of EDTA with Hg (II).

Table 1 より分るように、EDTA 溶液により水銀 (II) 溶液の滴定と逆滴定との終点における電位差変化の大きさを比較すると、白金—タングステン、白金—ニッケルおよび白金—銀アマルガムの組合わせは正滴定の大きさの方が逆滴定のそれより大きかった。また白金—ジルコニウムは反対に逆滴定の方が大きく、ほかの組合わせでは両滴定の大きさの差はなかった。

0.01 N 溶液の場合、III・1 の項でのべたように、終点の電位変化が現われた組合わせは白金—ニッケル、白金—銀アマルガム、白金—ジルコニウムおよび白金—金で、しかも、正滴定の場合のみで、逆滴定においては終点の指示がなかった。

正滴定において、白金—タングステン、白金—ニッケルおよび白金—金の 3 組合わせは終点において急激な電位差上昇を示した。一方、ほかの 4 組合わせは滴定曲線の形の違いはあるが、終点において電位差降下を示した。また逆滴定の場合は白金—タングステン、白金—ニッケルは正滴定の場合と同様、終点において電位差上昇を示し、白金—銀、白金—パラジウム、白金—銀アマルガムも正滴定の電位差変化と同じように、終点において降下を示した。白金—ジルコニウムおよび白金—金の両組合わせは正滴定の場合とは逆に、終点において電位差上昇ならびに電位差降下をそれぞれ示した。

白金—タングステンの組合わせは 0.1 N 溶液の正滴定の場合、終点が 0.02 ml (滴定液の 1 滴に相当) 早く現われ、かつ、タングステン極表面に析出物が付着していた。また、0.01 N 溶液の場合、終点が約 0.3 ml くらい早く現われた。しかし、その電位差の変化は 0.1 N 溶液の場合より大きく、200~250 mV に達した。このような理由で使用不能な組合わせにした。従ってこの組合わせを使用するに際しては十分注意を払う必要がある。また上述のように終点が早く表われるのは¹⁾、タングステン電極による水銀 (II) イオンの金属水銀への還元作用によるものではないかと考えられるが、この理由については今後検討したい。

7 組合わせを比較すると、白金—タングステンの組合わせがほかの組合わせに比し、もっともよかった。ほかの 6 組合わせはとくに優劣はつけにくかった。

以上の結果より EDTA 溶液により水銀 (II) 溶液の滴定および逆滴定を双金属極電位差法により行なう場合、溶液の濃度が 0.1 N 程度であれば十分終点が認められるが、0.01 N になるとあまり満足すべき結果はえられない。

IV. 結 言

実験結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) EDTA 溶液により水銀 (II) 溶液を滴定した場合、白金—タングステンおよび白金—ニッケルの組合わせはピーク形 (上向き) の滴定曲線を示し、白金—銀、白金—パラジウムおよび白金—ジルコニウムは逆 S 字形、白金—金は S 字形を示した。白金—銀アマルガムは下向きのピーク形滴定曲線を示した。

(2) 逆滴定においては白金—タングステンは山型、白金—ニッケルは上向きピーク形、白金—銀、白金—パラジウム、白金—ジルコニウムは S 字形、白金—金は S 字形、白金—銀アマルガムは下向きピーク形の滴定曲線をそれぞれ示した。

(3) 正滴定において、白金—タングステン、白金—ニッケル、白金—金の 3 組合わせは終点において電位上昇を示し、ほかの 4 組合わせは電位降下を示した。一方、逆滴定においては白金—タングステン、白金—ニッケル、白金—ジルコニウムは電位上昇、白金—銀、白金—パラジウム、白金—銀アマルガム、白金—金は電位降下を示した。

(4) 7 組合わせのうち白金—タングステンの組合わせがもっともすぐれていたが、0.01 N 溶液の正滴定の場合終点が早く表われ、終点における電位差変化は大きかったが、使用不能であり、注意を要する。ほかの組合わせは優劣をつけにくかった。0.01 N 溶液の逆滴定では 7 組合わせすべて使用不可能であった。

終りに本研究は文部省科学研究費の一部によって行なったものであることを付記し、深く感謝の意を表する。

(昭和 37 年 7 月 23 日 日本分析化学会第 11 年会において講演)

文 献

- 1) 太刀川哲平: 分析化学, **13**, 457 (1964).
- 2) 太刀川哲平: 室工大研報, **4**, 111 (1963).
- 3) Siggia, S., Eichlin, D. W. and Rheinhardt: *Anal. Chem.*, **27**, 1745 (1955).
- 4) Reilley, C. N., Schmid, R. W. and Lamson, D. W.: *Anal. Chem.*, **30**, 953 (1958).
- 5) Sadek, F. S. and Reilley, C. N.: *Microchem. J.*, **1**, 183 (1957).
- 6) Khalifa, H. and Osman, F. A.: *Z. analyt. Chem.*, **178**, 116 (1960)