

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)

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 室蘭工業大学
	公開日: 2014-05-26
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 上野, 幸三, 太刀川, 哲平
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3120

電位差滴定法にかける電極(双金属)の 選択について一酸化滴定(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 FeSO₄ and H_2O_2 with KMnO₄, FeCl₂ with K₂Cr₂O₇, As₂O₃ with KBrO₃ (N/10 and N/100) are done. At the same time the titration curves and the changes of potential at the end point (AE/AV) 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 FeSO₄ with KMnO₄, 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 KMn₄O, 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 FeCl₂ with $K_2Cr_2O_7$, 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 KBrO₃, 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 Cr₂O₇⁻⁻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^{21,3)}, 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 (dE/dV)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、KMnO4による第一鉄塩 (FeSO4·7H₂O) および H₂O₂ の滴定, K₂Cr₂O₇による第一鉄塩 (FeCl₂·4H₂O) の滴定, KBrO₃による As₂O₃ の滴定を検討した。

II. 実 験

(1) 試 薬

実験に使用した KMnO₄, K₂Cr₂O₇, KBrO₃, FeSO₄·7H₂O, FeCl₂·4H₂O, As₂O₃, および H₂O₂ (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) KMnO₄ 溶液

N/10 KMnO₄ 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。ついでガラスフイルター No.4 で濾過し, N/10 H₂C₂O₄ 溶液で標定した。N/100 KMnO₄ 溶液は N/10 KMnO₄ 溶液を 10 倍に希釈した。

(ii) N/10 および N/100 K₂Cr₂O₇ 溶液

N/10 K₂Cr₂O₇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 K₂Cr₂O₇溶液はN/10 K₂Cr₂O₇溶液を10倍に希釈した。

(iii) N/10 および N/100 KBrO₃ 溶液

N/10 KBrO₃ 溶液は結晶を約 110℃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,溶液は N/10 KBrO,溶液を 10 倍に希釈した。

(iv) N/10 および N/100 FeSO₄ 溶液

N/10 FeSO₄ 溶液は FeSO₄·7H₂O の結晶約 27.8 g を秤取し, 20% H₂SO₄ に溶解, 100 ml とした。N/100 FeSO₄ 溶液は N/10 FeSO₄ 溶液を水で 10 倍に希釈した。

(v) 0.3% および 0.03% H₂O₂ 溶液

30% H₂O₂ 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 FeCl₂ 溶液

N/10 FeCl₂溶液は FeCl₂·4H₂O の結晶約 20g を 10% HCl に溶解し, 100 ml とした。N/100 FeCl₂溶液は N/100 FeCl₂溶液を水で 10 倍に希釈した。

(vii) N/10 および N/100 As₂O₃ 溶液

N/10 As₂O₃ 溶液は Kolthoff ら[®]の方法によつて As₂O₃ 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 As₂O₃ 溶液は N/10 As₂O₃ 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, KMnO₄ 法による第一鉄塩 (FeSO₄) 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。KMnO₄ 溶液の淡紅色が着色した所を終点とした。一方, H₂O₂ 溶液 の滴定において, 0.3% H₂O₂ 溶液の場合は前記溶液 25 mℓ をとり, 2 N-H₂SO₄ 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-H₂SO₄ 溶液 25 mℓ を加えて全量を 50 mℓ とした。終点は KMnO₄ 溶液の脱色しなくなつた点とした。

 $K_2Cr_2O_7$ 法による第一鉄塩 (FeCl₂)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% H₃PO₄5 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% H₃PO₄5 mℓ を加えた。終点は 1% ジフエニルアミン濃硫酸溶液により決めた。

KBrO₃ 法による As₂O₃ 溶液の滴定において, N/10 溶液の場合,前記溶液を 25 m ℓ とり, 水で倍に希釈し,これに 12 N-HCl 15 m ℓ を加えた。N/100 溶液の場合も同様に前記溶液 25 m ℓ に水を加えて全量を 50 m ℓ とし,これに 12 N-HCl 15 m ℓ 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

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, ベンデンでよく洗い, 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、終点附近において 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) 裝 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

7) 上野,太刀川: 室工大研報,2,762,(1957).

(196)

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 ($\Delta E/\Delta V$) を順次考察する。

(i) KMnO₄ 法による第一鉄塩 (FeSO₄)の満 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2 ml 滴下により電 位は約70~100 mV 程度降下し,約10 ml 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 300~400 mV 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:20.30 ml) 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 10 ml 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 50~70 mV 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:23.20 ml)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⁶⁾によると、 $Fe^{++}=Fe^{+++}+e$ は-0.771であり、 $Ni=Ni^{++}+2e$ は 0.250 で前者より後者の方が還元電圧は大である故、当然反応生成物、 $Fe_2(SO_4)_3$ はニッケルによつて $FeSO_4$ に還元され、従つてこれが過剰の KMnO_4 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

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

をもつているため,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 Fe₂(SO₄)₃ はアンチモンによつて FeSO₄ に還元される⁹⁰。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く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KMnO₄ 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, 終点を過ぎても KMnO₄ 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に第二鉄 塩の還元に使用されている事は茶知のとおりである。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 (*4E/4V*) 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.

電位差滴定法における電極(双金属)の選択について一酸化滴定(第5報)

	極		名
濃 度	Pt-Ni	Pt-Ag	PtW
N/10	300~400	300~400	400~500
N/100	$50\sim$ 70		$100 \sim 150$

第1表 $(\Delta E/\Delta V:mV)$

(ii) KMn₄O 法による H₂O₂ 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 附近までは滴下量 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。 終点後, 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 附近までは 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



上野幸三·太刀川哲平



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き,1 mℓ に対し約 300 mV であった。

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た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た。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 (AE/AV)を示する第2表のとおりである。

			極		
溃	度	Pt-Ni	Pt-Ag	Pt-W	Pt-Sb
0.3	%	300~400	350~400	200~300	300~400
0.0	3%	$200 \sim 250$	$200 \sim 250$	$150 \sim 200$	$200 \sim 250$

第2表 $(\Delta E/\Delta V; mV)$

(iii) K₂Cr₂O₇法による第一鉄塩 (FeCl₂)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 KMnO₄ 法による FeSO₄ 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8ml 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.

上 野 幸 三・太刀川哲平





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 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2mℓを滴下すると、15~30 mV の上 昇を示し、その後滴下量 20mℓ 附近までは2mℓ



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。

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 って、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。終点後、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 (*4E/4V*)を示す と第3表のとおりである。

	極		名
濃 度	Pt-Ni	Pt-Ag	PtW
N/10	90~100	$120 \sim 160$	100~160
N/100	$20\sim~40$	$30\sim50$	30~ 50

第3表 $(\Delta E/\Delta V: mV)$

(iv) KBrO₃法による As₂O₃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 K₂Cr₂O₇ 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。終点後,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

上 野 幸 三・太刀川哲平



した。終点後, 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つた。 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 どとに約 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

(204)

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。終点後,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 KMnO₄ 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。終点後は 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(4E/4V)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。終点後 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 った。 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 KBrO₃ 法による As₂O₃ 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 (*4E*/4V) を示すと第4表のとおりである。

第4表 (*ΔE*/*ΔV*:mV)

濃		废	極		名	
	溃		Pt-Ni	Pt-Ag	Pt-W	Pt-Sb
	N /1	10	180~200	$120 \sim 150$	50~ 70	200~250
	N/1	00	300~350	300~350	$260 \sim 300$	

IV. 結 言

以上述べた所を要約するとつぎのようである。

(1) KMnO₄ 法による第一鉄塩 (FeSO₄) 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) KMnO₄ 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, これについで 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) $K_2Cr_2O_7$ 法による 第一鉄塩 (FeCl₂)の 滴定において、Pt-Ag および Pt-W は N/10, N/100 両溶液においてほぼ同程度の終点における AE/4V 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) KBrO₃ 法による As₂O₃ の滴定において, N/10 溶液の場合,終点における AE/4V 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 AE/4V 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わ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)

11

206

(206)