

電位差滴定法における電極(双金属)の選択について: 還元滴定(第10報)

メタデータ	言語: jpn
	出版者: 室蘭工業大学
	公開日: 2014-05-27
	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/10258/3143

電位差滴定法における電極 (双金属)の選択 について — 還元滴定 (第10報)

上野幸三·太刀川哲平

On the Selection of Bimetallic Electrodes for Potentiometric Titration in Reductimetry (X).

Kozo Ueno and Tetsuhei Tachikawa

Abstract

In this paper, the potentiometric titrations of potassium permanganate, ceric sulfate and potassium bichromate with ferrous sulfate have been carried out in the concentration range of N/10 and N/100 by use of five bimetallic electrodes, Pt-W, Pt-Ag, Pt-Ni, Pt-Au, and Pt-Pd. The titration curves and the changes of potential at the end point $(\Delta E/\Delta V)$ have been obtained, and the effect of acidity of solution on them has been investigated at the same time.

Pt-Au indicated the titration curves with a peak. Pt-W was slightly similar to Pt-Au, with the exception of reduction of potassium bichromate. The three others represented the reverse S-shaped titration curves.

The values of $\Delta E/\Delta V$ at the end point in both N/10 and N/100 solutions, did not become greater as the acidity of solution increased. The end point for Pt-Ag appeared before that obtained by the indicator method. For Pt-Au, the sudden change in potential did not occur at the end point in the case of N/100 potassium bichromate solution.

I. 緒 論

硫酸第一鉄の過マンガン酸塩法、重クロム酸塩法およびセリウム塩法による滴定は古くか ら電気的に研究せられている。すなわち、Hostetter および Robert¹) は第一鉄を重クロム酸カ リウムを用いて電位差滴定法により定量し、かつ、使用電極あるいは酸の濃度の終点における 電位変化に及ぼす影響について検討している。Eppley および Vosburgh²) は硫酸第一鉄による 重クロム酸カリウムの還元滴定を甘コウ電池一白金電極を用いて電位差滴定法を行ない、酸性 度の終点における電位変化に及ぼす影響ならびにリン酸イオン、フツ素イオンの影響などにつ いて研究している。 Winter および Moyer³⁰ は第一鉄一重クロム酸塩滴定曲線の非対称性につ いて検討し、さらに、第一鉄一過マンガン酸塩滴定曲線について言及している。Willard および Fenwick^{40,5)} は双金属電極 (たとえば Pt-Rh、Pt-W) について種々考察を加えている。 著者ら も前報⁶⁰ において4種の双金属電極を用いて酸化滴定について検討した。また、硫酸第一鉄の 硫酸第二セリウムによる酸化滴定あるいはその逆滴定については Willard および Young^{7),8}, Someya⁹, Weiss および Sieger¹⁹ が研究を行なつている。しかし,双金属電極を用いて,それ らの滴定曲線あるいは滴定液,被滴定液の濃度または酸性度の変化が終点における電位変化に どのように影響するかについてはあまり報告が見当らないので,過マンガン酸カリウム,重ク ロム酸カリウムおよび硫酸第二セリウムの硫酸第一鉄による還元を5組合わせの双金属電極, すなわち, Pt-W, Pt-Pd, Pt-Ni, Pt-Au および Pt-Ag を用いて電位差滴定法を行ない,それ らの滴定曲線および終点における電位変化を比較検討し,知見をえたのでここに報告する。

II. 実 験

1) 試 薬

実験に使用した過マンガン酸カリウム,重クロム酸カリウム,硫酸第二セリウム,硫酸第 一鉄アンモニウム (モール氏塩) および硫酸はすべて特級品で, つぎのように調製ならびに標 定した。

i) N/10 および N/100 過マンガン酸カリウム溶液

N/10 過マンガン酸カリウム溶液は常法のように結晶 3.3gを秤取し,水100 ml に溶解後,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 シュウ酸溶液で標定した。N/100 過マンガン酸カリウム溶液は N/10 過マンガン酸 カリウム溶液と同じ要領で調製した。(N/10: 1.0382 N, N/100: 1.0457 N)

ii) N/10 および N/100 重クロム酸カリウム溶液

N/10 重クロム酸 カリウム溶液は重クロム 酸カリウムの 結晶を 140~150℃ に約 30 分間乾燥した後,その 4.9035 g を精秤し,水に溶解,1ℓとした。 N/100 重クロム酸カリウム溶液は N/10 重クロム酸カリウム溶液を 10 倍に稀釈した。

iii) N/10 および N/100 硫酸第二セリウム溶液

N/10 硫酸第二セリウム溶液は酸性第二セリウム (Ce (HSO), G. Frederick Smith Chemical Co.) 粉末約 25 g を硫酸 (比重 1.84) 約 14 ml を水 250 ml に加えた混液に溶解後, 500 ml に稀釈した。N/100 硫酸第二セリウム溶液は N/10 硫酸第二セリウム溶液を 10 倍に稀釈した。 標定は ジュウ酸 ソーダ溶液で指示薬として o-フェナントロリンを用いて行なつた。(N/10, f: 0.759, N/100, f: 0.7707)

iv) N/10 および N/100 硫酸第一鉄標準溶液

N/10 硫酸 第一鉄溶液は 硫酸第一鉄 アンモニウム ((NH₄)₂SO₄・FeSO₄・6H₂O) を 39.3 g を煮 沸し, 空気を駆逐, 冷却した水約 200 mℓ に溶解し, これに濃硫酸 (比重: 184) 約5 mℓ を加 えた後,水を加えて1ℓ とした。N/100 硫酸第一鉄溶液は N/10 硫酸第一鉄溶液と同じ要領で調

558

559

製した。標定は使用ごとに過マンガン酸カリウム溶液により行なつた。

2) 使用電極ならびに装置

本実験に使用した電極の寸法は下記のとおりである。(ただし, 直径×長さ, mm) Pt: 0.9×15, Ag: 1.4×17, Pd: 0.3×8, W: 0.5×20, Au: 0.4×11, Ni: 0.5×11 装置: 鳥津 K-2 型精密級電位差計

3) 分析法ならびに電位測定要領

過マンガン酸カリウム,重クロム酸カリウム,硫酸第二セリウムの還元滴定はすべて硫酸 酸酸性溶液中で行なつた。 すなわち,過マンガン酸カリウム溶液の滴定のみ1.5N および3N 硫酸酸性とし,後二者の場合は0.5N および1.5N とした。 過マンガン酸カリウムの滴定のみ 酸性度を変えた理由はつぎのとおりである。 すなわち,0.5N あるいは1N 硫酸酸性で滴定し たところ,褐色沈澱が生成された。これは下記の反応^{III} により亜マンガン酸の生成によると考 えられる。

$2 \text{KMnO}_4 + 10 \text{FeSO}_4 + 8 \text{H}_2 \text{SO}_4 = \text{K}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 5 \text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3 + 8 \text{H}_2 \text{O}_4$

$2 \text{KMnO}_4 + 11 \text{MnSO}_4 + 14 \text{H}_2\text{O} = 5 \text{Mn}(\text{HMnO}_3)_2 + 2 \text{K}_2 \text{SO}_4 + 9 \text{H}_2 \text{SO}_4$

この沈澱は滴下時間を長くすれば溶け、透明になるが、滴定時間が長くなる。従つて、さらに酸性度を1.5Nに上げたところ、上述の沈澱の生成がなかつたからである。

被滴定液は試料 5 ml を 200 ml ビーカーにとり、 これに硫酸および水を 加えて所要硫酸 濃度にし、かつ、 全容が 60 ml になるように調製した。 この溶液に使用電極ならびに攪拌器 (電動式)を入れ、電位の安定をまち、電位差計により最初0.5ml,終点附近において 0.02~0.1 ml 滴下ごとに電位を測定した。 なお、電極は滴定ごとにエメリー紙 0/5~0/6 で研磨し、ベン ゼンで洗い、さらに濾紙でふきとつた。1回の滴定所要時間は平均約 20 分で室温 (20±2C₆) で 行なつた。

III. 実験結果および考察

N/10 過マンガン酸カリウム,重クロム酸カリウム,硫酸第二セリウムの各溶液を N/10 硫 酸第一鉄溶液で滴定し,また,N/100 の場合も同じ要領で行ない,滴定曲線を作つた。滴定開 始前の電位は各組合わせいずれも一定でなく,数 mV から 10~50 mV 程度の変化があつた。 しかし,滴定開始後の電位はその差に応じて変化し,終点の指示も実験誤差範囲内で指示薬に より求めた終点とよく一致した。滴定間の各溶液の肉眼的な色の変化は過マンガン酸カリウム の滴定*において,N/10 および N/100 のいずれも赤紫色→無色,重クロム酸カリウムの滴定**

^{*} 過マンガン酸カリウムの還元滴定は I 滴定とよぶ。

^{**} 重クロム酸カリウムの還元滴定は II 滴定とよぶ。.

においては, N/10 の時は橙黄色→黄色→緑色, N/100 の時は黄色→ほとんど無色であつた。また, 硫酸第二セリウムの滴定*において N/10 および N/100 溶液いずれも黄色→無色であつた。 5 組合わせにおいて, Pt 極は I, II および III 滴定においてすべて+ (プラス側)に接続された。

1) 滴定曲線

560

I, II および III 滴定の N/10 および N/100 溶液の 5 組合わせにより求められた 滴定曲線を 順次示す。しかし, 硫酸酸性度が変化しても, 5 組合わせの電極より求められた滴定曲線の形 は特別大きな変化もないので (勿論, 電位には差が生ずるが), I 滴定の場合, 1.5 N, II および III 滴定の場合, 0.5 N 硫酸酸性の時の滴定曲線について説明する。

i) Pt-W

この組合わせにより求められた I, II および III 滴定の N/10, N/100 溶液の滴定曲線を示すと,第1図および第2図のとおりである。

700



第1図 Pt-W 滴定曲線



0.01N

第1図および第2図の示すように、II 滴定において、N/10 および N/100 溶液いずれも滴 下量増加とともに電位は降下し、終点において最大電位降下を示した。滴定曲線は逆S字型と なつた。また、I および III 滴定においては II 滴定と異なつた傾向を示した。すなわち、N/10、 N/100 両溶液において、電位は最初滴下量増加とともに漸次降下→上昇して、ある最高電位に 到達、再び降下して終点に達した。 しかし、ピークの勾配は N/10 溶液の方が N/100 溶液に比

* 硫酸第二セリウムの還元滴定は III 滴定とよぶ。

561

し、急であつた。

ii) Pt-Pd

この組合わせを用いてえられた I, II および III 滴定の N/10 および N/100 溶液の滴定曲線 を示すと、第3 図および第4 図のとおりである。



第3図および第4図から分るように、Pt-W と傾向を異にしている。I 滴定の N/10, N/100 両溶液において、電位は滴下量増加とともに徐々に増加し、滴下量4ml 附近を最高電位とし て以後漸次降下,終点において最高降下度を示した。従つて、典型的とは云えないが、逆S字 型となつた。II 滴定においては、電位はI 滴定と同様、滴下量とともに上昇し、この上昇は終 点の約1ml 前まで続いた。以後電位は降下し、終点に達した。III 滴定においては N/10 およ び N/100 溶液いずれの場合も逆S字型曲線となつた。

iii) Pt-Ni

この組合わせの N/10 および N/100 溶液の I, II および III 滴定の滴定曲線は第5 図および 第6 図のとおりである。

第5図および第6図より分るように、この組合わせの滴定曲線の形は滴定間の電位の差は あるが、前述した Pt-Pd の組合わせの曲線傾向と同じであつた。

iv) Pt-Au

この組合わせにより求められた N/10 および N/100 溶液の I, II および III 滴定の滴定曲線













を示すと、第7図および第8図のとおりである。ただし、II 滴定の N/100 溶液においては終点 における明確な電位の急変化が起らず、従つて滴定曲線は求められなかつた。

この組合わせの滴定曲線は他の4組合わせと傾向を異にして、ピーク型を示した。このような形はたとえば Pt-W の組合わせを用いて、過酸化水素を過マンガン酸カリウム滴定を行なった際の滴定曲線と同じである¹²⁾。しかし、滴定曲線の形は似ているが、終点の指示する位置は異なり、Pt-W の時は頂点で、この組合わせの時は頂点を過ぎてからのところにあり、電位の急激な降下が起つた。(勿論、酸化と還元の違いがある)

v) Pt-Ag

この組合わにより求められた N/10 および N/100 溶液の I, II および III 滴定の滴定曲線を示すと、第9 図および第 10 図のとおりである。



この組合の滴定曲線は前述の Pt-Pd あるいは Pt-Ni の曲線と電位の違いはあるが, ほぼ 同じである。 しかし, 他の組合わせと相違する点は終点の指示する位置が指示薬による位置 (勿論, 他の4組合わせによる終点の位置) より手前にあつた。 すなわち, N/100 溶液の場合, I, II および III 滴定において, 3.3%, 3.8% および 2.3%, 一方, N/100 溶液の場合, I および II 滴定において, 4% および 2% とそれぞれ早く表われた。しかし, III 滴定においては終点の ずれが表われなかつた。

563

以上の結果をまとめると、終点はすべて急激な電位降下により示された。 I, II および III 滴定において、Pt-Ni、Pt-Ag および Pt-Pd の滴定曲線の形は滴定間の電位の差はあるが、ほ とんど同形であり、逆 S 字型になつた。特に III 滴定においては 3 組合わせは典型的な逆 S 字 型曲線となつた。

一方, Pt-Au は I, II および III 滴定においてピーク型曲線となつた。 しかし, II 滴定の N/100 溶液の場合, 滴定曲線はえられなかつた。 Pt-W は I 滴定の N/10 溶液の場合は Pt-Au と同じピーク型となつた。また, II 滴定を除いた他の滴定の場合もピーク型とまでは云えない が, 山型となつた。さきに著者らは過マンガン酸カリウムによる第一鉄塩の酸化滴定を Pt-Ni, Pt-Ag および Pt-W の組合わせを用いて行ない¹³, その時えられた滴定曲線と必ずしも同形と はならなかつた。この理由は白金極¹⁴⁾ はもちろん, 他の電極表面の酸化あるいは還元反応間に 生成される表面酸化被膜構造の差異, ひいては滴定間の溶液と極との平衡到達までの時間の差, および酸化還元極電位が厳密には非可逆的¹⁵,¹⁶ であると思われる。

Hostetter¹⁷⁾ らは重クロム酸カリウムによる硫酸第一鉄の還元を甘コウ電極と白金,金, パラジウムの組合わせを用いて電位差滴定を行なつたところ,甘コウ電極一パラジウムは終点 屈曲点が認められなかつた。その後,Willard および Fenwick¹⁸⁾が 白金-パラジウムを用いた とのころ終点の指示があつたとの報告があるが,著者らの行なつた実験結果も逆滴定ではあ るが,同様の結果となり,終点における急激な電位変化ならびに逆 S 字形の滴定曲線がえら れた。

2) 終点における電位変化

5 組合わせを用いて I, II および III 滴定を行なつた時の N/10 および N/100 両溶液の終点 における電位変化 (*4E*/*4V*) を示すと, 第1表および第2表のとおりである。

破滴定液	硫酸の 濃 度	極			名		
		Pt-W	Pt–Pd	Pt-Ni	Pt-Au	Pt-Ag	
$Ce (SO^4)_2$	0.5 N	380~400	370~400	380~400	340~450	350~400	
	1.5 N	380~400	380~400	380~400	340~400	350~400	
KMnO₄	1.5 N	400~450	400~450	450~500	450~500	470~520	
	3 N	400~450	400~450	350~400	450~500	420~450	
$K_2Cr_2O_7$	0.5 N	150 ~ 170	60~100	60~120	100~130	100 ~ 150	
	1.5 N	150 ~ 180	150~170	150~180	150~200	170 ~ 200	

第1表 終点における電位変化, N/10 (*ΔE*/*ΔV*: mV, *ΔV*: 0,03 mℓ)

(178)

被滴定液	硫酸の 濃 度	極			名	
		Pt-W	Pt-Pd	Pt-Ni	Pt-Au	Pt-Ag
$Ce (SO_4)_2$	0.5 N 1.5 N	190~220 140~170	140~180 140~180	160~200 150~190	170~210 150~180	150~180 150~180
KMnO_4	1.5 N 3 N	160~200 120~150	130~160 100~150	150~170 150~170	150~170 120~150	190~230 130~160
$K_2Cr_2O_7$	0.5 N 1.5 N	40~ 60 40~ 60	40~ 60 40~ 60	30~ 50 30~ 50		$40 \sim 60$ 50 ~ 70

第2表 終点における電位変化, N/100 (AE/AV: mV, AV: 0.03 ml)

第1表および第2表の示すように、N/10 溶液の場合、5 組合わせの終点における電位変化 の大きさは、ほぼ、過マンガン酸カリウム (I 滴定)>硫酸第二セリウム (III 滴定)>重クロム酸 カリウム (II 滴定)の順序であつた。一方、N/100 溶液の場合、過マンガン酸カリウムと硫酸第 ニセリウムは同程度の大きさであり、重クロム酸カリウムはこれについだ。硫酸第二セリウム、 過マンガン酸カリウムおよび重クロム酸カリウムの標準酸化還元電位は-1.61、-1.51 および -1.33 ボルト¹⁹⁾ である。従つて、5 組合わせの N/10 および N/100 溶液における *4E/4V* の大き さは前二滴定については酸化還元電位の順ではないが、ほぼ、その順にあるようである。

Pt-Ag は終点の指示が他の組合わせの終点指示より手前にあつた。このように終点が遅れ て、正しい終点を示さなかつた事実はこの組合わせを用いた時によく出会つた。すなわち、前 報²⁰⁾ の過マンガン酸カリウムによる硫酸第一鉄の酸化滴定、あるいは重クロム酸カリウムによ る塩化第一鉄の酸化滴定の場合、前者の N/10 溶液において 0.9% の終点の遅れがあり、N/100 においては終点が求められなかつた。 一方、後者の場合、N/10 および N/100 溶液において、 0.4% および 0.8% の遅れが表われた。従つて、逆滴定の場合、終点は遅れず逆に手前すなわち 早く表われる事が予想される。実験の結果、予期どおり、N/10 溶液の場合、I、II および III 滴 定において、3.3%、3.8% および 2.3%、一方、N/100 溶液の場合、I、II 滴定において、4% お よび 2% とそれぞれ終点が早く表われた。この理由は銀電極表面上に形成された酸化被膜を正 確に決定していないので、明確にできぬが、つぎのように考えられる。すなわち

$$Fe^{++} = Fe^{+++} + e^{-} \qquad E_{0} = -0.771 \qquad (1)$$

$$2Ag + SO_{4}^{--} = Ag_{2}SO + 2e^{-} \qquad E_{0} = -0.643 \qquad (2)$$

ゆえに、もし、銀極表面が主に硫酸銀よりなつているとすれば、上述の(1)および(2)式よ り、表面に生成された被膜により滴定間に形成された Fe⁺⁺⁺ イオンはただちに Fe⁺⁺ イオンに 還元され、これが還元反応にあずかるため、硫酸第一鉄の消費量が少ない。すなわち、終点が 早く表われる。 しかし、III 滴定の N/100 溶液において終点のずれが表われなかつた事は実験 精度、表面被膜の Fe⁺⁺⁺ の還元速度などに関係するものと思われる。この問題に関しては今後 さらに電気化学的に考察したい。

Pt-Ni は過マンガン酸カリウムによる硫酸第一鉄の還元において, Pt-Ag と同様に終点の 遅れが生じた。しかし,逆滴定においては終点のずれが表われなかつた。従つて,過マンガン 酸カリウムによる硫酸第一鉄の酸化滴定には使用するのは適当でないが,逆滴定(還元滴定)に は使用可能である。この事実より電極表面はそれぞれ相異なつた被膜によりおおわれているこ とが考えられる。

硫酸酸性度が終点における電位変化におよぼす影響を考察すると、N/10 溶液の場合,I お よび III 滴定においては実験を行なつた酸性度の範囲内では、特別大きな影響を示さず、ほと んど同程度であつた。しかし、II 滴定においては、酸性度の増加にともない終点における電位 変化も大きくなつている。一方、N/100 溶液の場合,I および III 滴定においては酸性度の増加 とともに終点における電位変化は小さくなり、II 滴定においてはほとんど差が表われなかつ た。また、被滴定液の濃度の減少にともなつて終点における電位変化の大きさは減少した。

I, II および III 滴定において,5 組合わせの終点における電位変化の大きさを比較すると, 特別優劣がつけられなかつた。 ただし, Pt-Au は II 滴定の N/10 溶液の場合,使用不能であ つたので,使用にあたつて,注意を要する。

IV. 結 言

以上の結果を要約すると,つぎのとおりである。

(1) 5 組合わせ (Pt-Au, Pt-W, Pt-Pd, Pt-Ag, Pt-Ni) はいずれも終点において急激な 電位降下を示した。滴定曲線の形は Pt-Au のみ極端なピーク型になり,一方, Pt-W を除いた 他の3 組合わせはほぼ逆 S 字型曲線となつた。 すなわち, Pt-W は I, II 滴定の N/10 溶液の 場合, Pt-Au 程極端ではないが,やや,同じ曲線傾向を示した。

(2) I, II および III 滴定の N/10 および N/100 両溶液における 5 組合わせの終点の電位変化、 4E/4V の大きさを比較すると、N/10 溶液においては、I 滴定>III 滴定>II 滴定の順であった。 一方、N/100 溶液の場合、I 滴定と III 滴定とは、ほぼ、同程度で、II 滴定は最小であった。また、5 組合わせは特別優劣はつけがたかった。

(3) 酸性度の終点における電位変化におよぼず影響は、 N/10 溶液の場合、 酸性度の上昇 に際して I, III 滴定では特別その大きさの変化は認められないが、 II 滴定では大きくなつた。 一方、 N/100 溶液においては、I, III 滴定ではその大きさは小さくなり、II 滴定では、特別大 きな変化は認められなかつた。

(4) Pt-Ag は N/10 溶液において、I、III、II 各滴定の場合、3.3%、2.3%、3.8%、一方、 N/100 溶液の I、II 滴定の場合、4%、2% とそれぞれ終点が早く表われた。従つてこの組合わ せの使用は適当でない。また、Pt-Au は II 滴定の N/100 溶液の場合は終点が求められなかつ た。

> (昭和34年11月,日本分析化学会北海道支部第5回研究発表会講演) (昭和35年5月17日受理)

文 献

- 1) Hostetter, J. C. and Roberts, H. S.: J. Am. Chem. Soc., 41, 1337 (1919)
- 2) Eppley, M. and Vosburgh, W. C.: ibid., 44, 2148 (1922)
- 3) Winter, P. K. and Moyer, H. V.: ibid., 55, 3260 (1933)
- 4) Willard, H. H. and Fenwick, F.: ibid., 44, 2504 (1922)
- 5) Willard, H. H. and Fenwick, F.: ibid., 44, 2516 (1922)
- 6) 上野幸三, 太刀川哲平: 室工大研報 3, 194 (1958)
- 7) Willard, H. H. and Young, P.: ibid., 50, 1322 (1928)
- 8) Willard, H. H. and Young, P.: ibid., 50, 1334 (1928)
- 9) Someya, K.: Z. anorg. allgem. Chem., 168, 56 (1927)
- 10) Weiss, L. and Sieger, H.: Z. anal. Chem., 113, 305 (1938).
- 11) 高木誠司: 定性分析化学, 上巻, 428 頁 (日本薬報社 昭和 11 年)
- 12) 上野幸三, 太刀川哲平: 室工大研報 3, 200 (1958)
- 13) 上野幸三, 太刀川哲平: 室工大研報 3, 196 (1958)
- 14) Ross, J. W. and Shain, I.: Anal. Chem., 28, 550 (1956)
- 15) 3) に同じ
- 16) Smith, G. F. and Brandt, W. W.: Anal. Chem., 21, 948 (1949)
- 17) Hostetter, J. C. and Roberts, H.S.: J. Am. Chem. Soc., 41, 1343 (1919)
- 18) Willard, H. H. and Fenwick, F.: ibid., 44, 2505 (1922)
- 19) Latimer, W. M.: The Oxidation States of the Elements and their potentials in aqueous Solutions
 p. 344 (Prentice Hall, Inc., 1952)
- 20) 上野幸三, 太刀川哲平: 室工大研報 3, 206 (1958)

567