



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



チオアセトアミドによる銀の電位差滴定

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: 柏木, 民次郎, 太刀川, 哲平 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3159

チオアセトアミドによる銀の電位差滴定

柏木民次郎・太刀川哲平

Potentiometric Titration of Silver by use of Thioacetamide.

Tamijiro Kashiwagi and Tetsuhei Tachikawa

Abstract

The silver, in alkaline solution as the thiosulfate complex, was titrated potentiometrically with thioacetamide solution by use of three bimetallic electrode couples; platinum-silver sulfide, platinum-palladium, and platinum-nickel. The titration curves were drawn and the values of potential change at the end point ($\Delta E/\Delta V$) were measured. The effects of alkalinity and thiosulfate concentration on them were also investigated.

Platinum-silver sulfide and platinum-nickel electrode couples show the titration curves having a peak, while platinum-palladium electrode couple gives rise to S-shaped titration curves. For the former two electrode couples, the potential at the end point decreases, while for the latter it increases. The values of potential change at the end point tend to decrease as the alkalinity of solution and the addition of thiosulfate solution increase.

Samples containing over 40 mg of silver per 60 ml, in 1 N sodium hydroxide solution, can be titrated directly by this method.

I 緒 言

チオアセトアミドは定性分析の硫化水素の発生源として用いられ¹⁾, また, 各種金属の分離のための硫化物イオン源²⁾として最近重要性を増して来ている。Swift および Butler³⁾ はチオアセトアミドにより各種金属の硫化物の沈殿に関して研究をおこなっている。また, Bowersox⁴⁾ および Butler⁵⁾ らは鉛, カドミウム, ニッケルなど金属とチオアセトアミド間の反応機構, 反応速度について研究をおこない, 塩酸溶液中のチオアセトアミド溶液の加水分解反応はチオグループの加水分解が優先し, アミドグループの加水分解速度は分光分析法では測定出来ない位非常に緩慢であり, 一方, 酸性ソーダ溶液中ではアミドグループの加水分解が優先するとのべている。また, 最近, Bush ら⁶⁾ はチオアセトアミドを滴定溶液とし, 銀をチオ硫酸錯塩の形にしてアルカリ性溶液中で硫化銀一飽和甘コウ電極の組合わせを用いて電位差滴定法により定量している。しかし, 双金属電極を用いて電位差滴定法をおこなった報告はほとんど見当たらない。従って, 本報においては 3 組合わせの双金属電極すなわち, 白金—ニッケル, 白金—パラジウムおよび白金硫化銀電極を用い, 銀をチオ硫酸錯塩として 0.1~3 N 水酸化ナトリウム溶液中で

電位差滴定をおこない、各組合わせの滴定曲線ならびに終点における電位変化($\Delta E/\Delta V$)を求めかつ、アルカリ性度およびチオ硫酸ナトリウム添加量のそれらに対する影響について比較検討し、知見をえたので報告する。

II 実 験

II.1 試 薬

a) 緩衝溶液, pH 5

0.1 M 重フタル酸カリウム溶液と 0.05 M 第三リン酸ナトリウム溶液を 50:24 部 (容量) の割合で混合し、さらに、粉末にしたチモールを 1ℓ に対して 0.5 g 加えた。

b) チオアセトアミド溶液

0.2 N チオアセトアミド溶液は特級試薬チオアセトアミド (CH_3CSNH_2 , 東京化成工業) 7.6 g を緩衝液 (pH 5) 1ℓ にとかした。また、0.01 N 溶液は 0.2 N チオアセトアミド溶液 50 ml を緩衝溶液により 1ℓ に希釈、調製した。なお標定は d) の銀試料溶液により直接おこなった。0.2 N チオアセトアミド溶液は 7 日後では力価はほとんど変わらず、50 日後で 0.5% おちた。

c) 24% チオ硫酸ナトリウム溶液

特級試薬チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 240 g を水にとかし、1ℓ に希釈した。

d) 銀試料溶液

銀試料溶液は特級試薬硝酸銀より作り、常法のように、0.1 N および N 硝酸銀溶液を調製した。

II.2 電 極

本実験に使用した電極の寸法はつぎのとおりである。

白金: 0.9 mm × 15 mm, パラジウム: 0.3 mm × 8 mm, ニッケル: 0.5 mm × 1 mm, 硫化銀: 1.4 mm × 17 mm (ただし、直径 × 長さ)。

なお、硫化銀電極はエメリー研磨紙 0/6 で銀電極をよくみがき、ベンゼンで洗い、約 20% 硫化ナトリウム溶液に 3 ~ 5 分間入れ、その後よく水洗してから使用した。

また、硫化銀電極をのぞき、ほかの電極は滴定のつどエメリー研磨紙 0/6 でみがき、ベンゼンで洗い、口紙でふきとった。

II.3 装 置

島津 K-2 型精密級電位差計

II.4 電位測定要領

銀試料溶液 5 ml を正確に 200 ml ビーカーにはかりとり、これに 24% チオ硫酸ナトリウム溶液 5 ~ 20 ml を加え、さらに、水酸化ナトリウム溶液 35 ~ 50 ml を加えて全量が 6 ml になるように調製した。この溶液にあらかじめ処理した電極系を入れ、電位の安定をまってから島

津 K-2 型電位差計を用いて、最初 0.5 ml 滴下ごとに、終点付近においては 0.02 ml きざに電位を測定した。

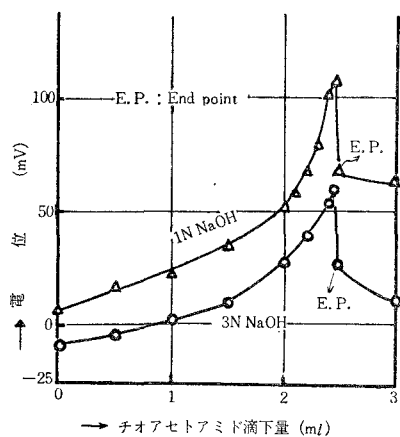
III 実験結果

III.1 滴定曲線

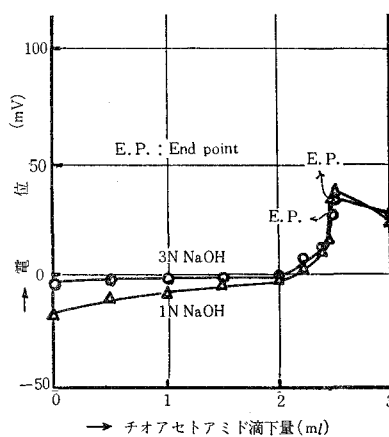
滴定曲線は 0.2 N チオアセトアミド溶液で 0.1 N 銀試料溶液 (錯塩として) を滴定、また、0.01 N チオアセトアミド溶液で同様 0.01 N 銀試料溶液を滴定して求めた。しかし、後者の場合、明確な終点における電位変化がなく、十分な結果がえられなかったので、0.2 N チオアセトアミド溶液の滴定曲線についてのみ述べる。

3 組合せの示す電位は各滴定ごとに滴定開始前後において数 mV ~ 20 mV 程度の相違はあった。しかし、滴定曲線はそれぞれの電位の差に応じ、再現性があった。滴定曲線の横軸はチオアセトアミド溶液の滴下量、縦軸は電位 (mV) を示す。なお、電位が正側の場合は 3 組合せ、いずれも白金が電位差計に対して + (プラス) 側に接続され、逆に負側の電位は白金が - (マイナス) 側に接続されていることを意味する。

つぎに白金-ニッケル、白金-パラジウムおよび白金-硫化銀電極の 3 組合せの滴定曲線を第 1, 2 図および第 3 図に示す。なお、図において各組合せいずれも銀試料溶液 5 ml にチオ硫酸ナトリウム溶液 5 ml を加え、さらに 1 N および 3 N 水酸化ナトリウム溶液を加えた場合の曲線を示した。



第 1 図 Pt-Ni 滴定曲線



第 2 図 Pt-Pd 滴定曲線

第 1 図の示すように、白金-ニッケル極組合せの滴定曲線はピーク型になり、終点前までチオアセトアミド溶液の滴下量増加とともに電位は上昇し、終点において電位の急激な降下があった。また、1 N 水酸化ナトリウム溶液添加の場合と 3 N 水酸化ナトリウム溶液添加の場合との電位の動きを見ると、後者の方が低い値を示した。すなわち、アルカリ性度の増加とともに

に電位は低い方向にずれる。また、チオ硫酸ナトリウム溶液の添加量増加とともに電位は高い方向にずれる。ただし、滴定曲線の形は同じである。

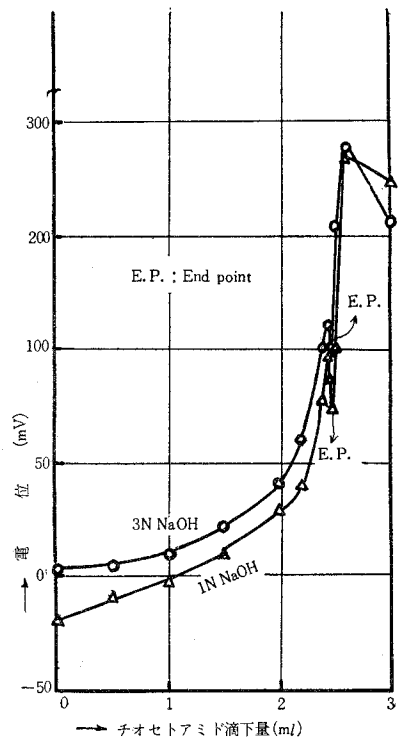
白金-パラジウム極組合せは第2図に示すように、典型的なS字形曲線とまでは云えないが、ほぼこの形になった。すなわち、チオアセトアミド溶液滴下量増加とともに電位は徐々に増加し、終点においてやや急激な電位上昇があった。終点後は電位は降下した。また、1N水酸化ナトリウム溶液添加の場合の電位と3N水酸化ナトリウム溶液添加の場合のそれと比較すると、白金-ニッケル極組合せとは逆にアルカリ性度が高くなるにつれて高い方に動いた。チオ硫酸ナトリウム溶液添加の場合は前と同様、その添加量増加とともに高い方向にずれた。

白金-硫化銀極組合せの滴定曲線は第3図の示すように、ピーク型になった。しかし、白金-ニッケル極組合せとは多少傾向を異にしていた。すなわち、チオアセトアミド溶液滴下量増加とともに電位は上昇し、終点においてはやや急激な電位降下を示した。ここまでは白金-ニッケル極組合せと電位あるいは曲線勾配は差があるが同じ傾向である。しかし、終点后、さらに0.02 ml滴加すると急激な電位上昇を示し、再び降下した。Bushら⁷⁾が飽和甘コウ電極-硫化銀電極の組合せを用いておこなった実験によると、滴定曲線は典型的なS字形を示している。従って、何故本実験の場合、このように終点附近において異常が起きたか、この原因については分っていない。今後さらに検討を加えたい。

また、アルカリ性度およびチオ硫酸ナトリウム溶液添加量増加につれて電位は高い方向にずれた。たとえば、1N水酸化ナトリウム溶液の場合、チオ硫酸ナトリウム溶液添加量5, 10 mlおよび20 mlに対し、滴定開始前のこの組合せの示す電位はほぼ-0.02 V, 0.02 Vおよび0.1 Vであった。

III.2 終点における電位変化の大きさ

白金-ニッケル、白金-パラジウムおよび白金-硫化銀極の3組合せの終点における電位変化の大きさ($\Delta E/\Delta V$)を第1表に示す。III.1の項で述べたように、0.01Nチオアセトアミド溶液による滴定および0.1N水酸化ナトリウム溶液添加の場合、明確な終点が求められなかったので、0.2Nチオアセトアミド溶液により1Nおよび3N水酸化ナトリウム溶液中へチ



第3図 Pt-AgS 滴定曲線

チオ硫酸ナトリウム溶液 5, 10 および 20 ml 添加, 滴定してえられた値のみを示す。

第 1 表 終点における電位変化 ($\Delta E/\Delta V$, mV, $\Delta V: 0.02 \text{ ml}$)

NaOH の濃度	Na ₂ S ₂ O ₃ 添加量	極 名		
		白金—ニッケル	白金—パラジウム	白金—硫化銀
1 N	5	20~30	10~20	10~20
	10	20~30	10~20	10前後
	20	20~30	10~15	5~10
3 N	5	20~30	10~15	10~15
	10	20~30	10前後	5~10
	20	20~30	10前後	5~10

第 1 表から分るように, 1 N 水酸化ナトリウム溶液中の終点における電位変化と 3 N 水酸化ナトリウム溶液中のそれと比較すると, 白金—ニッケル極組合せはほとんどその大ききには差がないが, ほかの 2 組合せは後者の方の $\Delta E/\Delta V$ の値が小さくなるようである。すなわち, 水酸化ナトリウムの濃度の増加にともない, 各組合せの終点における $\Delta E/\Delta V$ の値は小さくなる。また, チオ硫酸ナトリウム溶液添加量と終点における $\Delta E/\Delta V$ の値との関係は水酸化ナトリウム溶液の濃度と $\Delta E/\Delta V$ との関係と同じであった。

終点において, 白金—ニッケル極および白金—硫化銀極の 2 組合せは電位降下し, 白金—パラジウム極組合せは電位上昇を示した。3 組合せの終点における電位変化の大ききより白金—ニッケルがよく, ほかの 2 組合せがこれについだ。しかし, 白金—硫化銀極組合せは滴定曲線より分るように, 多少傾向を異にしていた。すなわち, 終点においては第 1 表のような大ききの電位変化を示したが, つぎに 1 滴 (本実験の場合, 0.02 ml) 滴加すると, 電位は 40~80 mV 程度上昇した。従って, 約 1% の終点の遅れの所を終点とすると, この組合せが一番優れていることになる。また, この組合せは滴定中溶液と比較的早く平衡状態に達するので注意を要する。さらに, 長期間使用している間に極表面がいたみ終点が見にくくなって来るため, その時は電極表面を再研磨し, 前述のような要領で製作するとよい。

この実験に使用した 3 組合せのほか, 白金—金, 白金—タングステンおよび白金—タンタル極の 3 組合せを用いて, 実験をおこなったが, 満足すべき結果がえられなかった。しかし, 白金—タンタル極組合せは終点近傍において電位が週期的に変動し, 非常に不安定であった。

IV 結 言

本実験によりえられた結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 0.1 N および 0.01 N 銀試料溶液を 0.2 N および 0.01 N チオアセトアミド溶液でそれぞれ滴定をおこなったところ、0.01 N 銀試料溶液滴定の場合、3 組合わせいずれも明確な終点がえられず、不満足であった。

(2) 水酸化ナトリウム溶液の濃度は 0.1 N の場合は滴定不可能であり、従って、1 N~3 N 水酸化ナトリウム溶液の濃度がよい。

(3) 滴定曲線の形は白金—ニッケルおよび白金—硫化銀極組合わせはピーク形、白金—パラジウム極組合わせはほぼ S 字形になった。

(4) 終点において白金—ニッケルおよび白金—硫化銀極組合わせは電位降下し、一方、白金—パラジウム極組合わせは電位上昇を示した。また、終点における電位変化 ($\Delta E/\Delta V$) の大きさは白金—ニッケル極組合わせがよく、白金—硫化銀極および白金—パラジウム極組合わせがこれについだ。しかし、白金—硫化銀極組合わせの場合、終点直後の急激な電位上昇点を終点とすれば (従って、ほかの組合わせにより求められた終点より 1% ずれる)、この組合わせがすぐれている。

(5) アルカリ性度およびチオ硫酸ナトリウム溶液添加量増加にともない終点における電位変化の大きさは小さくなる傾向を示した。

(6) 3 組合わせの双金属電極すなわち、白金—ニッケル、白金—パラジウムおよび白金—硫化銀極を用いた電位差滴定により 1 N 水酸化ナトリウム溶液中でチオ硫酸錯塩として銀 40 mg 以上/60 ml を定量することができる。

(昭和 35 年 10 月 4 日 日本金属学会秋期大会において講演)

(昭和 36 年 4 月 27 日受理)

文 献

- 1) Leo Lehrman and Paul Schneider: *Chem. Educ.*, **32**, 474 (1955)
- 2) Barber, H. H. and Grzeskowiak, E.: *Anal. Chem.*, **21**, 192 (1949)
- 3) Swift, E. H. and Butler, E. A.: *Anal. Chem.*, **28**, 146 (1956)
- 4) Bowersox, D. F. and Swift, E. H.: *Anal. Chem.*, **30**, 1289 (1958)
- 5) Butler, E. A., Peters, D. G. and Swift, E. H.: *Anal. Chem.*, **30**, 1379 (1958)
- 6) Bush, D. G., Zuehlke, C. W. and Ballard, A. E.: *Anal. Chem.*, **31**, 1368 (1959)
- 7) Bush, D. G., Zuehlke, C. W. and Ballard, A. E.: *Anal. Chem.*, **31**, 1369 (1959)