



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



双金属極電位差滴定法における滴定曲線について： ヨウ素-チオ硫酸ナトリウム滴定

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-06-02 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 太刀川, 哲平 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3226

双金属極電位差滴定法における滴定曲線 について (ヨウ素-チオ硫酸ナトリウム滴定)

太刀川 哲平

On the Titration Curve of Bimetallic Electrode Potentiometric Titration (Sodium Thiosulfate-Iodine Titration)

Tetsuhei Tachikawa

Abstract

In the previous paper, the titration of sodium thiosulfate with iodine and the reverse titration have been potentiometrically carried out by use of six bimetallic electrode couples. The titration curves and the magnitudes of the potential change at the end point have been obtained.

In this paper, the potentiometric titration of iodine-sodium thiosulfate was carried out by use of seven electrode couples, as reported before. The correlation between the shapes of titration curve for the electrode couples and the behaviours of the respective electrodes was investigated. Furthermore, the relationship between the potential differences and the currents for the electrode couples was also pursued. The response curves (E vs. $m\ell$ of titrant) for each electrode had the different characteristics. The shape of titration curve for a bimetallic electrode couple was dependent upon the difference of the response. The current-potential difference curves were classified into three types.

I. 緒 言

さきに6通りの双金属電極組合せすなわち、白金-タングステン、白金-ニッケル、白金-銀、白金-モリブデン、白金-タンタルおよび白金-パラジウムを用いて電位差法によりヨウ素法によるチオ硫酸ナトリウムの滴定およびその逆滴定を行ない、それらの滴定曲線ならびに終点における電位差変化の大きさを求めた¹⁾。その結果滴定曲線についてみると、ピーク形、S字形におよび山形の3通りに分類されることがわかった。しかし、滴定中双金属極のおおのの電極がいかに挙動し、さらに滴定曲線とどのような関係にあるか明確でない。したがって、本報においては、7通りの双金属極の組合せすなわち、白金-タングステン、白金-モリブデン、白金-ニッケル、白金-銀、白金-パラジウム、白金-チタニウムおよび白金-金を選び前報と同様、滴定曲線ならびに終点における電位差変化の大きさを求めると同時に飽和甘コウ電極を参照電極としておおのの電極の電位差変化を求め、双金属極の滴定曲線とおおのの電極の挙動との関係につき検討を加えた。

さらに双金属極間に流れる電流の大きさを調べ、この電流と電位変化との相互関係について

ても考察した。また、ヨウ素法によりチオ硫酸ナトリウムを滴定した場合、白金-タングステンおよび白金-モリブデンの2組合せにおいては0.01 N 溶液の終点における電位差変化の大きさは0.1 N 溶液のその大きさより大きかった。この原因の一つとしてヨウ化カリウムの濃度の影響が考えられるので、ヨウ化カリウムの添加量と終点における電位変化の大きさならびに滴定曲線との関係についても検討した。

II. 実験方法

II.1 試 薬

II.1.1 ヨウ素溶液

0.1 N ヨウ素溶液は特級試薬(関東化学)ヨウ素約12.7 gをにかり取り、これを1 ℓのメスフラスコ中でヨウ化カリウム約40 gを水100 mlに溶解したものに加え、よくふりませ、溶解後、水で1 ℓに希釈した。0.01 N ヨウ素溶液も同じ要領で調製した。

II.1.2 チオ硫酸ナトリウム溶液

0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液は特級試薬(関東化学)チオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)約25 gおよび炭酸ナトリウム0.1 g²⁾とともにあらたに煮沸冷却した水1 ℓに溶解し、1日放置後、ヨウ素酸カリウム法により標定した。0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液も同じ要領で調製した。濃度はそれぞれ0.1034 N および0.01047 N であった。

II.1.3 ヨウ化カリウム

特級試薬(和光純薬)ヨウ化カリウムをそのまま用いた。

II.1.4 塩 酸

特級試薬(和光純薬)塩酸より0.5 N に調製した。

II.2 電 極

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×16 mm, パラジウム: 1 mm×10 mm, 金: 1 mm×10 mm, モリブデン: 1 mm×12 mm, 銀: 1 mm×14 mm, チタニウム: 1 mm×10 mm, タングステン: 1.5 mm×14 mm, ニッケル: 1 mm×14 mm, 飽和甘コン電極(日立掘場製, pH メーター用常温標準型)。

おのおのの電極は滴定ごとにエメリー研磨紙0/5~0/6でよく研磨し、ベンゼンで洗ってから口紙でふきとった。

II.3 測定装置

島津 K-2 型精密級電位差計。

横河製密級電流計。

II.4 試料溶液の調製

ヨウ素法によるチオ硫酸ナトリウムの滴定の場合、0.1 N あるいは0.01 N チオ硫酸ナト

リウム溶液 5 ml を 200 ml のビーカーにとり、0.5 N 塩酸を数 ml を加え酸性にした蒸留水 45 ml を添加して全量を 50 ml とした。おのおのの溶液の pH はそれぞれ 6.00 および 4.80 であった。

逆滴定の場合、0.1 N あるいは 0.01 N ヨウ素溶液 5 ml を 200 ml ビーカーにとり、水を加えて全量を 50 ml とした。pH はそれぞれ 5.14 および 5.21 であった。この滴定には液性に制限がある。すなわち、0.1 N 溶液を用いる場合、pH 0.5~7.5 であり、0.01 N 溶液の場合は pH 6.5 以下であることが必要である^{3),4)}。したがって、前述の調製法は滴定条件を満している。

さらに、ヨウ化カリウムの添加量の影響を検討するため、つぎの2種類の溶液を調製した。0.01 N ヨウ素溶液 5 ml + 蒸留水 45 ml + ヨウ化カリウム 0.5 g, 0.01 N ヨウ素溶液 5 ml + 蒸留水 45 ml + ヨウ化カリウム 1.0 g。

II・5 電位差および電流測定要領

II・4 の項で述べた試料液溶にあらかじめ処理した電極をいれ、電位安定後、最初は 1 ml 滴加ごとに終点付近においては 0.02 ml 滴下ごとに電位を測定した。それと同時に電流も測定したが、測定値は電流計の内部抵抗、溶液の IR ドロップなど補正しなかった。滴定間は磁気かきまぜ機により一定速度でかきまぜた。滴定所要時間は 40~60 分であり、また、室温 (20±2°C) において行なった。

III. 実験結果および考察

III・1 滴定曲線および終点における電位差変化の大きさ

滴定曲線はヨウ素溶液によるチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定の場合、II・4 の項でのべた 0.1 N および 0.01 N チオ硫酸ナトリウム試料溶液を 0.1 N および 0.01 N ヨウ素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 組合わせの双金属極あるいは双金属極系のおのおのの電極の電位は滴定開始前あるいは滴定間一定の値を示さず、滴定ごとに数 mV から約 50 mV の範囲の差があった。しかし、前述の電位の差に応じ、滴定曲線の再現性があった。おのおのの組合せにおいて白金極は電位差計に対して + (プラス) 側にまたおのおのの電極と飽和甘コウ電極系では金属極が + 側にそれぞれ接続された (飽和甘コウ電極は以後 SCE と表わす)。

つぎに、白金-タングステン-SCE, 白金-モリブデン-SCE, 白金-ニッケル-SCE, 白金-銀-SCE, 白金-パラジウム-SCE, 白金-チタニウム-SCE, 白金-金-SCE の組合わせの滴定曲線を 図-1~図-14 までに示す。

III・1・1 白金-タングステン-SCE 組合わせ

この電極系を用いて求められた 0.1 N および 0.01 N 溶液の滴定曲線を示すと 図-1 および 図-2 のとおりである。

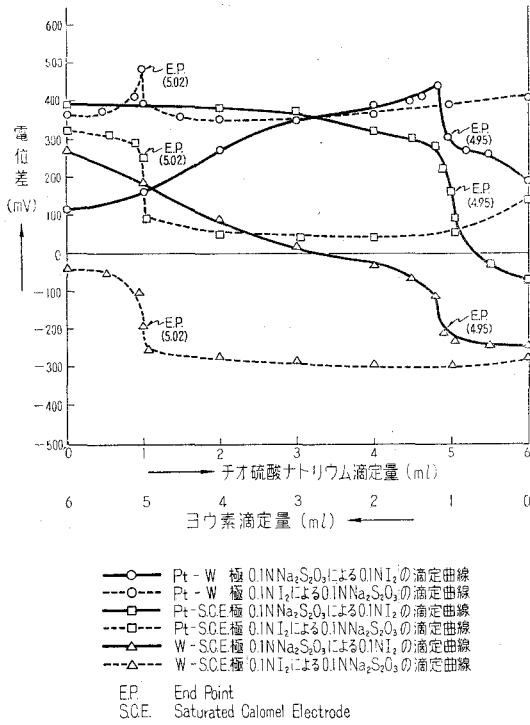


図-1 Pt-W-SCE 系滴定曲線

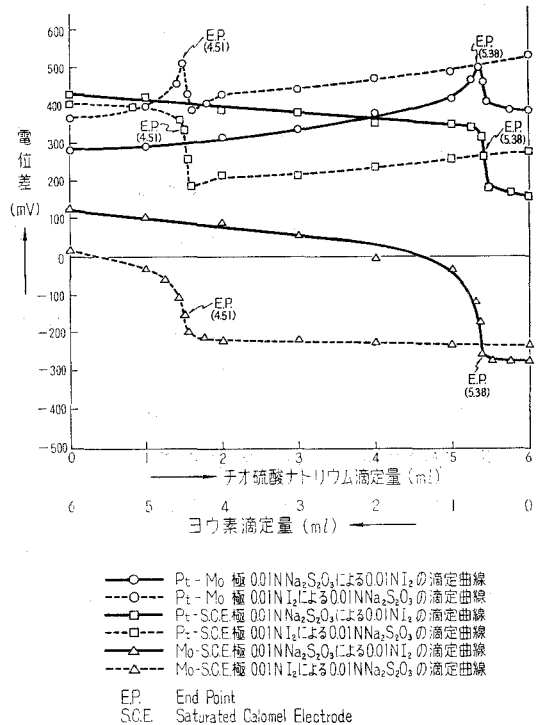


図-2 Pt-W-SCE 系滴定曲線

図-1 および 図-2 が示すように、白金-タングステン系は 0.1 N, 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液による 0.1 N, 0.01 N ヨウ素溶液の滴定およびその逆滴定いずれの場合もピーク形滴定曲線を示し、一方、白金-SCE, タングステン-SCE の両系では前者において逆 S 字形、後者においては S 字形を示した。白金-タングステン双金属極がピーク形を示す理由は白金およびタングステン両極は両滴定において S ないし逆 S 字形を示すが、しかし、両極の滴定開始あるいは滴定中における電位の変化率が異なり、さらに白金-タングステン間の電位差は白金-SCE 間の電位差とタングステン-SCE 間の電位差との差にほぼ等しいためと考えられる。たとえば、0.1 N チオ硫酸ナトリウムによる 0.1 N ヨウ素の滴定について説明すると、滴定開始後滴加量 4 ml 付近まで白金極は徐々に電位が変化するが、一方、タングステン極は白金より大きく電位が変化するため、両極間の電位の差は大きくなり、しかも前述のように、双金属極間の電位はそれぞれの電位差の差にほぼ等しいため、滴定曲線としては電位上昇の結果になって表われる。白金極は終点まで徐々に電位が変化し、終点において最大の電位変化率を示す。一方、タングステン極は終点直前 (0.02 ml) に最大の電位変化を示す故、この点が白金-タングステン系の頂点となる。終点後は逆に白金極の方がタングステン極より電位降下が大きいため、両極間の電位の差は小さくなるため滴定曲線としてはピーク形を示すのである。ほかの滴

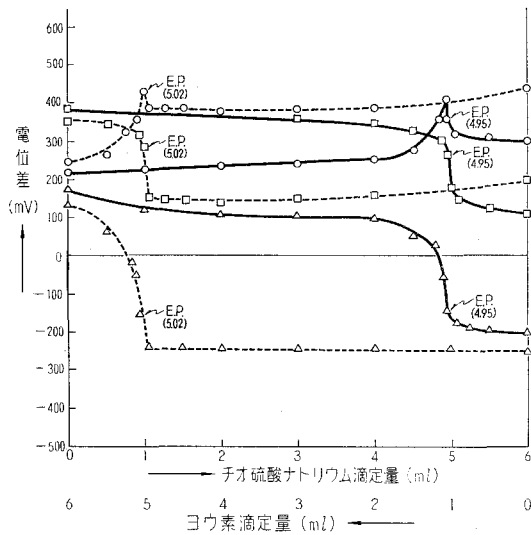
定についても同様に説明できる。

つぎに、0.1 N, 0.01 N 溶液の両滴定における、白金-タングステン、白金-SCE およびタングステン-SCE の終点における電位差変化の大きさを示すと表-1 のとおりである。

表-1 白金-タングステン-SCE 系の終点における電位差変化の大きさ ($\Delta E/\Delta V$: mV, ΔV : 0.02 ml)

滴 定	電 極		
	白金-タングステン	白金-タングステン	タングステン-SCE
0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.1 N I_2 の滴定	20~30	50~60	20~40
	逆 滴 定	50~70	90~120
0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01 N I_2 の滴定	40~50	60~70	20~30
	逆 滴 定	90~100	40~50

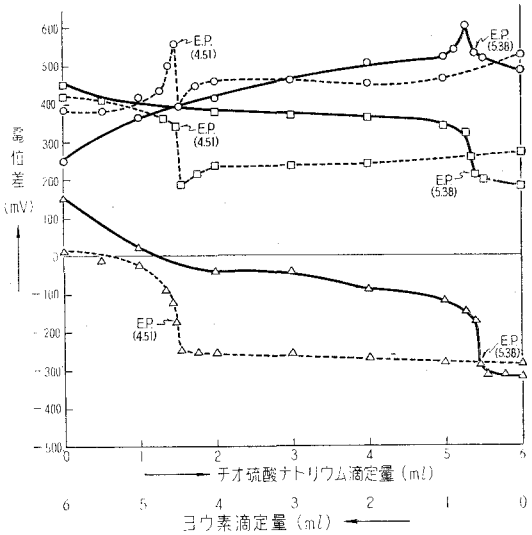
表-1 の示すように、0.1 N, 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液による 0.1 N, 0.01 N ヨウ素溶液、滴定の場合、白金-タングステン、白金-SCE およびタングステン-SCE いずれも終点において急激な電位降下を示し、またその電位差変化の大きさは白金-SCE が一番大きく、白金-タングステン、タングステン-SCE がこれについだ。また、0.1 N 溶液の終点における電位差変化の大きさと 0.01 N 溶液のそれと比較すると、後者の方が大きい。さらに両滴定のその大



- Pt-Mo 極 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01N I_2 の滴定曲線
- Pt-Mo 極 0.1N I_2 による 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線
- Pt-SCE 極 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01N I_2 の滴定曲線
- Pt-SCE 極 0.1N I_2 による 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線
- △ Mo-SCE 極 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01N I_2 の滴定曲線
- △ Mo-SCE 極 0.1N I_2 による 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線

EP End Point
SCE Saturated Calomel Electrode

図-3 Pt-Mo-SCE 系滴定曲線



- Pt-W 極 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01N I_2 の滴定曲線
- Pt-W 極 0.01N I_2 による 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線
- Pt-SCE 極 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01N I_2 の滴定曲線
- Pt-SCE 極 0.01N I_2 による 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線
- △ W-SCE 極 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01N I_2 の滴定曲線
- △ W-SCE 極 0.01N I_2 による 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線

EP End Point
SCE Saturated Calomel Electrode

図-4 Pt-Mo-SCE 系滴定曲線

きさは逆滴定の方が大きい値を示した。なお、逆滴定の場合は電位上昇の大きさを示す。

III・1・2 白金-モリブデン-SCE 組合わせ

この電極系を用い求められた 0.1 N 溶液および 0.01 N 溶液の滴定曲線を示すと 図-3 および 図-4 のとおりである。

図-3 および 図-4 よりわかるように、0.1 N, 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液による 0.1 N, 0.01 N ヨウ素溶液滴定の場合、前述の白金-タングステン-SCE 系と同様に、白金-モリブデンはピーク形、白金-SCE, およびモリブデン-SCE は逆 S 字形を示した。また、その逆滴定の場合は白金-モリブデンはピーク形、ほかの系は S 字形であった。白金-モリブデンがピーク形を示す理由は III・1・1 項で説明したように、終点、終点前後における電位変化率の差によるものである(説明はしたがって省略)。つぎに白金-モリブデン-SCE の終点における電位差変化の大きさを示すと 表-2 のとおりである。

表-2 白金-モリブデン-SCE 系の終点における電位差変化の大きさ ($\Delta E/\Delta V$: mV, ΔV : 0.02 ml)

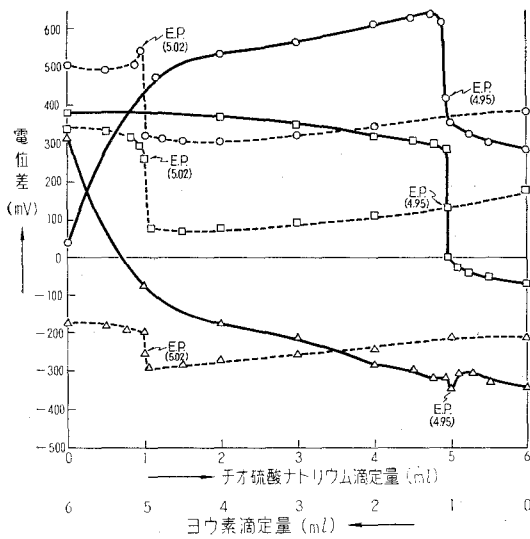
滴 定	電 極		
	白金-モリブデン	白金-SCE	モリブデン-SCE
0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.1 N I_2 の滴定	20~30	80~100	50~70
逆 滴 定	50~70	140~150	80~100
0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01 N I_2 の滴定	60~70	70~100	20~30
逆 滴 定	50~60	100~120	40~60

表-2 の示すように、0.1 N 溶液および 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液による 0.1 N, 0.01 N ヨウ素溶液、滴定の場合、白金-モリブデン、白金-SCE, モリブデン-SCE いずれも終点において急激な電位降下を示し、一方、その逆滴定においては電位上昇を示した。また、その大きさは白金-SCE が一番大きかった。0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液による 0.1 N ヨウ素溶液滴定の大きさの順序は白金-SCE>モリブデン-SCE>白金-モリブデンで、0.01 N 溶液では白金-SCE>白金-モリブデン>モリブデン-SCE の順であった。逆滴定においては、ほぼ前滴定の場合と同様であった。チオ硫酸ナトリウムによるヨウ素滴定のその大きさとその逆滴定のそれと比較すると、全般的に、後者の方が大きかった。

III・1・3 白金-ニッケル-SCE 組合わせ

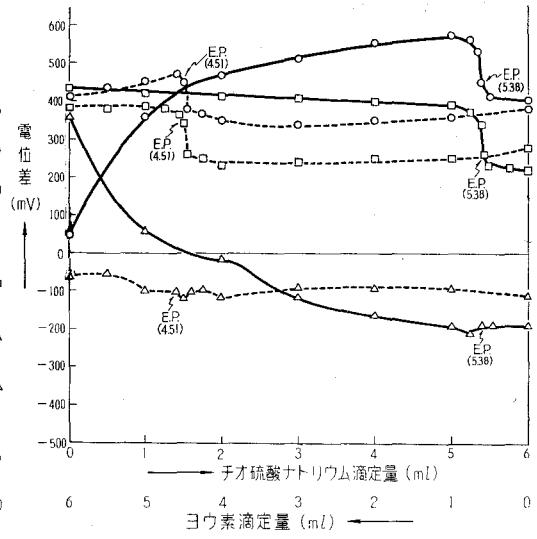
この電極系を用いて求められた 0.1 N 溶液および 0.01 N 溶液の滴定曲線を示すと 図-5 および 図-6 のとおりである。

白金-ニッケルは 0.1 N 溶液の逆滴定の場合、ピーク形を示した以外はいずれの滴定においても一つの隆起部をもった曲線(山形と名づける)となった。白金-SCE は 0.1 N, 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液による 0.1 N, 0.01 N ヨウ素溶液の滴定およびその逆滴定の場合、逆 S



○— Pt-Ni 極 0.1N Na₂S₂O₈ による 0.01N I₂ の滴定曲線
 ○— Pt-Ni 極 0.01N I₂ による 0.1N Na₂S₂O₈ の滴定曲線
 □— Pt-SCE 極 0.1N Na₂S₂O₈ による 0.01N I₂ の滴定曲線
 □— Pt-SCE 極 0.01N I₂ による 0.1N Na₂S₂O₈ の滴定曲線
 △— Ni-SCE 極 0.1N Na₂S₂O₈ による 0.01N I₂ の滴定曲線
 △— Ni-SCE 極 0.01N I₂ による 0.1N Na₂S₂O₈ の滴定曲線
 EP. End Point
 SCE. Saturated Calomel Electrode

図-5 Pt-Ni-SCE 系滴定曲線



○— Pt-Ni 極 0.01N Na₂S₂O₈ による 0.01N I₂ の滴定曲線
 ○— Pt-Ni 極 0.01N I₂ による 0.01N Na₂S₂O₈ の滴定曲線
 □— Pt-SCE 極 0.01N Na₂S₂O₈ による 0.01N I₂ の滴定曲線
 □— Pt-SCE 極 0.01N I₂ による 0.01N Na₂S₂O₈ の滴定曲線
 △— Ni-SCE 極 0.01N Na₂S₂O₈ による 0.01N I₂ の滴定曲線
 △— Ni-SCE 極 0.01N I₂ による 0.01N Na₂S₂O₈ の滴定曲線
 EP. End Point
 SCE. Saturated Calomel Electrode

図-6 Pt-Ni-SCE 系滴定曲線

字形および S 字形を示し、一方、ニッケル-SCE は前者の 0.1 N, 0.01 N においては終点付近に下向きのピークのある曲線を示し、また、後者では 0.1 N の時は S 字形であったが、0.01 N の時は明確な曲線の形を示さなかった。

白金-ニッケル系が山形を示すのはつぎのように説明できる。すなわち、白金-SCE は滴定開始から終点近傍までゆるやかに電位降下するのに対し、ニッケル-SCE は滴定開始から終点まで大きく電位降下を続ける。従って、白金-SCE とニッケル-SCE との電位差の差が大きくなり、山形を示す。終点近くになると、ニッケル-SCE の電位降下も小さくなるので、差が小さくなり白金-ニッケルに電位降下として現われる。さらに終点においては白金-SCE は急激な電位降下があるが、ニッケル-SCE はその変化は僅かであるため白金-SCE の電位降下が白金-ニッケルの電位降下となって現われる。

0.1 N の逆滴定の場合のピーク形になる理由は白金-タングステン系と同様に説明できる(説明省略)。0.01 N の逆滴定の場合は 0.1 N と同じ形にならなかった。これは白金-SCE, ニッケルSCE はともに終点までは同程度の電位変化率を示すが、終点前から前者が急激な電位上昇をし、終点において最大の変化率を示す。一方、ニッケル-SCE は電位変化は小さく終点においても白金-SCE に比較すると非常に小さい故、白金-SCE の電位変化が白金-ニッケルの

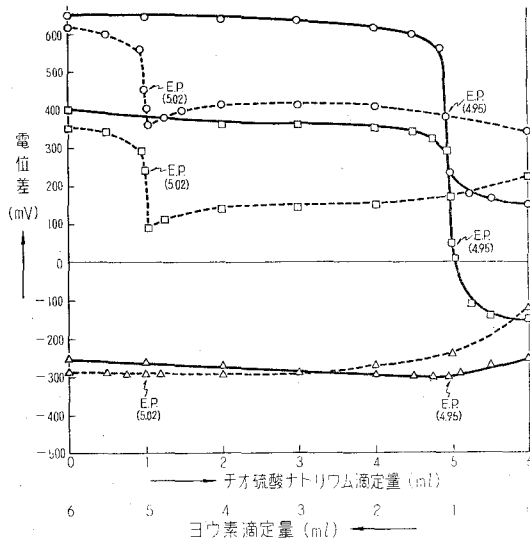
変化となって現われる。終点後は上昇後間もなく白金-SCE の電位上昇がニッケル-SCE よりまさるためその電位差の差は小さくなり結局白金-ニッケルに電位降下となって現われる。

つぎに白金-ニッケル-SCE の終点における電位差変化の大きさを示すと表-3 のとおりである。

表-3 白金-ニッケル-SCE 系の終点における電位差変化の大きさ ($\Delta E/\Delta V$: mV, ΔV : 0.02 ml)

滴 定	電 極		
	白金-ニッケル	白金-SCE	ニッケル-SCE
0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.1 N I_2 の滴定	60~70	70~80	10~20
逆 滴 定	100~120	130~150	10~30
0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01 N I の滴定	30~50	40~60	<10
逆 滴 定	80~100	90~120	10~20

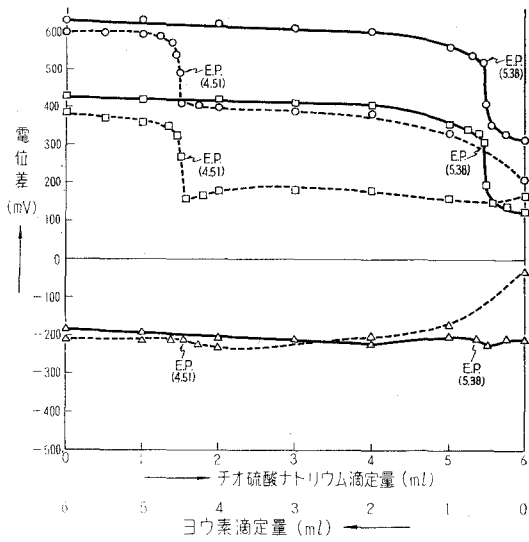
表-3 の示すように、0.1 N、0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液による 0.1 N、0.01 N ヨウ素溶液滴定の場合、白金-ニッケル、白金-SCE、ニッケル-SCE は終点において電位降下を示しその逆滴定においては電位上昇を示した。また、その変化の大きさは白金-SCE がもっとも大きく、白金-ニッケル、ニッケル-SCE がこれについだ。両滴定の 0.1 N 溶液の大きさと 0.01 N



- Pt-Ag 極 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.1N I_2 の滴定曲線
- Pt-Ag 極 0.1N I_2 による 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線
- Pt-SCE 極 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.1N I_2 の滴定曲線
- Pt-SCE 極 0.1N I_2 による 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線
- △— Ag-SCE 極 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.1N I_2 の滴定曲線
- △— Ag-SCE 極 0.1N I_2 による 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線

EP End Point
SCE Saturated Calomel Electrode

図-7 Pt-Ag-SCE 系滴定曲線



- Pt-Ag 極 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01N I_2 の滴定曲線
- Pt-Ag 極 0.01N I_2 による 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線
- Pt-SCE 極 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01N I_2 の滴定曲線
- Pt-SCE 極 0.01N I_2 による 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線
- △— Ag-SCE 極 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01N I_2 の滴定曲線
- △— Ag-SCE 極 0.01N I_2 による 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線

EP End Point
SCE Saturated Calomel Electrode

図-8 Pt-Ag-SCE 系滴定曲線

溶液のそれとを比較すると、3 電極系いずれも 0.1 N 溶液の方が大きく、また、両滴定の大きさは逆滴定の方が大きい値を示した。白金-ニッケルの電位変化はほぼ白金-SCE の電位変化となっている。

III-1.4 白金-銀-SCE 組合わせ

この電極系を用い求められた 0.1 N および 0.01 N 溶液の滴定曲線を示すと 図-7 および 図-8 のとおりである。

図-7 および 図-8 の示すように、0.1 N, 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液による 0.1 N, 0.01 N ヨウ素溶液滴定の場合、白金-銀、白金-SCE は逆 S 字形、銀-SCE は終点付近に折点をもつやや直線を示した。一方、その逆滴定においては白金-銀、白金-SCE は S 字形、銀-SCE は滴定開始後 3 ml 滴加までは電位は徐々に降下したが、以後前滴定と同様直線となった。この電極系では銀-SCE の電位変化がごく僅かなため、白金-SCE 電位変化がそのまま白金-銀の変化となり、逆 S 字形ないし S 字形を示す。白金-銀-SCE 系の終点における電位差変化の大きさを示すと 表-4 のとおりである。

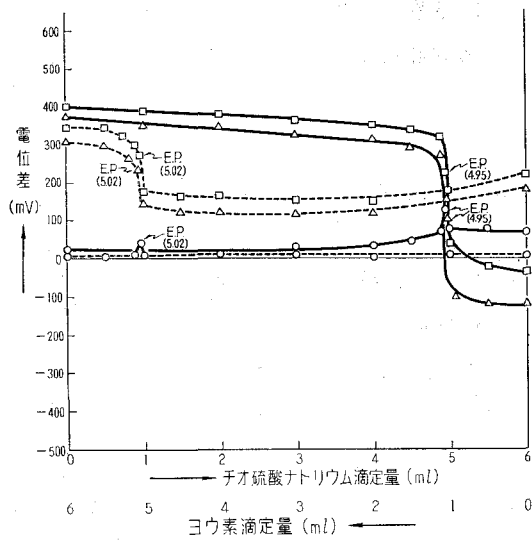
表-4 白金-銀-SCE 系の終点における電位差変化の大きさ ($\Delta E/\Delta V$: mV, ΔV : 0.02 ml)

滴 定	電 極		
	白金-銀	白金-SCE	銀-SCE
0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01 N I_2 の滴定	80~100	90~100	<10
逆 滴 定	100~120	110~120	<10
0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01 N I_2 の滴定	90~100	100~110	<10
逆 滴 定	80~ 90	90~100	<10

表-4 の示すように、0.1 N, 0.01 N チオ硫酸ナトリウムによる 0.1 N, 0.01 N ヨウ素溶液滴定の場合、白金-銀、白金-SCE および銀-SCE はいずれも終点において急激な電位降下を示し、一方、その逆滴定においては電位上昇を示した。また、両滴定の終点における電位差変化の大きさは白金-SCE がもっとも大きく、白金-銀はこれにつき、銀-SCE は 10 mV 以下で前 2 電極系の十分の一程度であった。両滴定における 3 電極系の大きさは 0.1 N 溶液の場合、白金-銀、白金-SCE は逆の滴定の方がチオ硫酸ナトリウムによるヨウ素滴定より大きく、0.01 N 溶液の場合には逆の関係にあった。0.1 N 溶液と 0.01 N 溶液とを比較すると、チオ硫酸ナトリウムによるヨウ素滴定では銀-SCE をのぞくほかの 2 電極系は目立った大きさの差はなく、その逆滴定では若干 0.1 N 溶液の方が大きかった。表-4 よりわかるように、銀-SCE の終点における電位変化 10 mV 以下で白金-銀系の電位変化は白金-SCE 系の変化として現われている。

III-1.5 白金-パラジウム-SCE 組合わせ

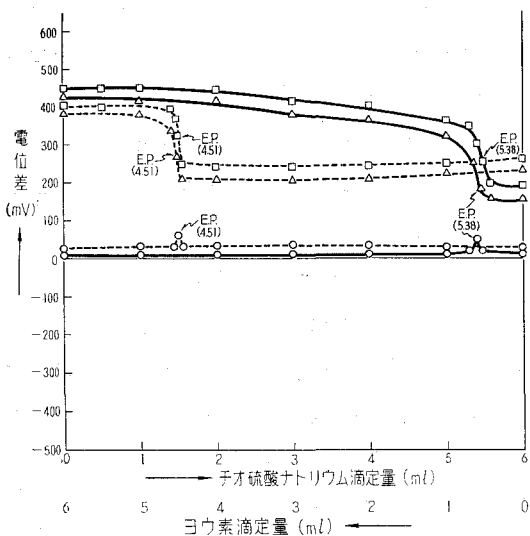
この電極を用い求められた 0.1 N および 0.01 N 溶液の滴定曲線を示すと 図-9 および 図-



- Pt-Pd 極 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による0.01N I_2 の滴定曲線
- Pt-Pd 極 0.01N I_2 による0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の滴定曲線
- Pt-SCE極 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による0.01N I_2 の滴定曲線
- Pt-SCE極 0.01N I_2 による0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の滴定曲線
- △— Pd-SCE極 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による0.01N I_2 の滴定曲線
- △--- Pd-SCE極 0.01N I_2 による0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の滴定曲線

EP: End Point
SCE: Saturated Calomel Electrode

図-9 Pt-Pd-SCE 系滴定曲線



- Pt-Pd 極 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による0.01N I_2 の滴定曲線
- Pt-Pd 極 0.01N I_2 による0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の滴定曲線
- Pt-SCE極 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による0.01N I_2 の滴定曲線
- Pt-SCE極 0.01N I_2 による0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の滴定曲線
- △— Pd-SCE極 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による0.01N I_2 の滴定曲線
- △--- Pd-SCE極 0.01N I_2 による0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の滴定曲線

EP: End Point
SCE: Saturated Calomel Electrode

図-10 Pt-Pd-SCE 系滴定曲線

10 のとおりである。

図-9 および 図-10 が示すように、0.1 N および 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液による 0.1 N、0.01 N ヨウ素液およびその逆の滴定において、白金-パラジウム系はピーク形滴定曲線を示し、白金-SCE、パラジウム-SCE の両電極系では前者においては逆 S 字形、後者においては S 字形をそれぞれ示した。白金-パラジウム系がピーク形を示す理由については前述の白金-タングステン系と同様に説明できる。すなわち、0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液による 0.1 N ヨウ素溶液の滴定について考察すると (図-9 参照)、滴定開始後滴加量 4.8 ml 付近までは白金-SCE 系とパラジウム-SCE 系は同程度の電位降下を示すが、終点近傍ではパラジウム-SCE 系のその降下が白金-SCE 系より大きくなり、したがって両電極系の電位差は大きくなる。終点においてはそれぞれ最大電位変化とし、その差はもつとも大きくなる。さらに終点を過ぎると、白金-SCE 系の降下も大きくなり、その差は小さくなる。結局、白金-パラジウム系にピーク形となって現われる。

逆滴定の場合も同様に白金-SCE とパラジウム-SCE 両系の終点のごく近傍での電位上昇度が異なるためピーク形を示すのである。

つぎに白金-パラジウム-SCE の終点における電位差変化の大きさを示すと、表-5 のとおり

表-5 白金-パラジウム-SCE 系の終点における電位差変化の大きさ ($\Delta E/\Delta V$: mV, ΔV : 0.02 ml)

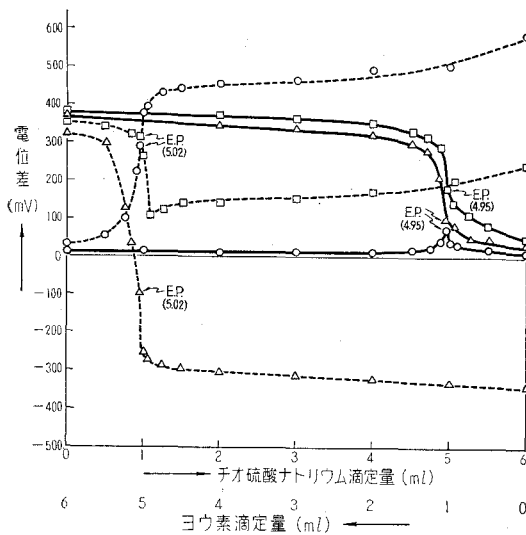
滴 定	電 極		
	白金-パラジウム	白金SCE	パラジウム-SCE
0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.1 N I_2 の滴定	30~40	140~150	100~110
逆 滴 定	20~30	130~140	110~120
0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01 N I_2 の滴定	10	30~ 40	20~ 40
逆 滴 定	10~20	60~ 80	50~ 70

である。

表-5 の示すように 0.1 N, 0.01 N 溶液チオ硫酸ナトリウム溶液による 0.1 N, 0.01 N ヨウ素溶液およびその逆の滴定の 3 電極系の終点における電位形変化の大きさは白金-SCE>パラジウム-SCE>白金-パラジウムの順で、また、両滴定のその大きさは 0.1 N 溶液では大きな差はなく 0.01 N 溶液では逆滴定の方がチオ硫酸ナトリウムによるヨウ素の滴定より大きかった。さらに 0.1 N 溶液と 0.01 N 溶液の大きさは両滴定いずれも前者が後者に比べて大きかった。

III・1・6 白金-チタニウム-SCE 組合わせ

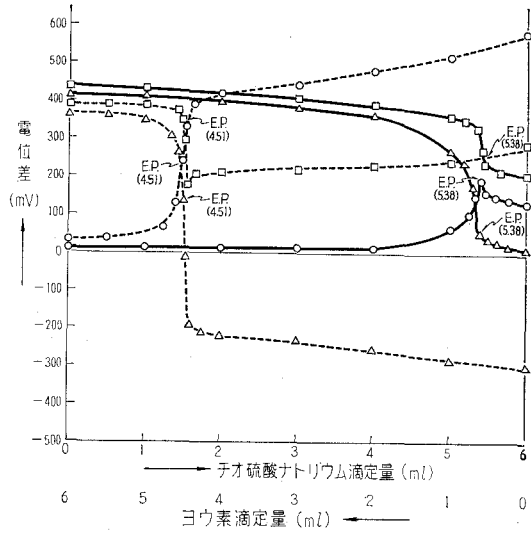
この電極系を用い求められた 0.1 N および 0.01 N 溶液の滴定曲線を示すと、図-11 およ



- Pt-Ti 極 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による0.01N I_2 の滴定曲線
- Pt-Ti 極 0.1N I_2 による0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線
- Pt-SCE極 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による0.01N I_2 の滴定曲線
- Pt-SCE極 0.1N I_2 による0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線
- △ Ti-SCE極 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による0.01N I_2 の滴定曲線
- △ Ti-SCE極 0.1N I_2 による0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線

EP. End Point
S.C.E. Saturated Calomel Electrode

図-11 Pt-Ti-SCE 系滴定曲線



- Pt-Ti 極 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による0.01N I_2 の滴定曲線
- Pt-Ti 極 0.01N I_2 による0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線
- Pt-SCE極 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による0.01N I_2 の滴定曲線
- Pt-SCE極 0.01N I_2 による0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線
- △ Ti-SCE極 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による0.01N I_2 の滴定曲線
- △ Ti-SCE極 0.01N I_2 による0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の滴定曲線

EP. End Point
S.C.E. Saturated Calomel Electrode

図-12 Pt-Ti-SCE 系滴定曲線

び 図-12 のとおりである。

図-11 および 図-12 が示すように、0.1 N および 0.01 N 溶液のチオ硫酸ナトリウム溶液による 0.1 N, 0.01 N ヨウ素溶液滴定においては白金-チタニウム系はピーク形滴定曲線、白金-SCE, チタニウム-SCE 両系は逆 S 字形を示した。一方、その逆滴定においては白金-チタニウム系は逆 S 字形、白金-SCE, チタニウム-SCE は S 字形を示した。白金-チタニウム系がピーク形になるのは白金-SCE 系の電位変化とチタニウム-SCE 系のその変化とは終点付近まで同程度であったが、終点直前になって後者の変化が大きくなり、したがって電位差の差は増し、終点において最大となる。終点後はチタニウム-SCE 系の降下は小さくなり、それに比し白金-SCE 系の降下が大きくなるので、再びその差は小さくなるためである。一方、その逆滴定の場合逆 S 字形を示した。これは白金-SCE 系は滴加量増加とともに電位は降下するが、チタニウム-SCE 系は上昇するのでその電位差の差は小さくなる。結局白金-チタニウム系に電位降下となって現われる。白金-SCE 系は終点直前までになだらかに電位降下し、終点に至って急激な電位上昇を示す。その後再びゆるやかな上昇を続ける。これに対してチタニウム-SCE 系は終点直前まではゆるやかな電位上昇をし、終点において、白金-SCE 系より大きい電位変化をするため両系の電位差の差は小となる。終点後、チタニウム-SCE 系は電位上昇を続けるので白金-SCE 系の電位に近づき、したがって差はますます小さくなる。すなわち、逆 S 字形を示すことになる。つぎに白金-チタニウム-SCE 系の終点における電位差変化の大きさを示すと表-6 のとおりである。

表-6 白金-チタニウム-SCE 系の終点における電位差変化の大きさ ($\Delta E/\Delta V$: mV, ΔV : 0.02 ml)

滴 定	電 極		
	白金-チタニウム	白金-SCE	チタニウム-SCE
0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.1 N I_2 の滴定	40~50	100~120	120~150
逆 滴 定	100~120	90~100	210~220
0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01 N I_2 の滴定	30~40	40~50	70~80
逆 滴 定	80~100	100~120	170~200

表-6 からわかるように、3 電極系の 0.1 N, 0.01 N 溶液の両滴定における終点における電位差変化の大きさはチタニウム-SCE > 白金-SCE > 白金-チタニウムの順で、また、両滴定の大きさはいずれも逆滴定の方がチオ硫酸ナトリウムによるヨウ素滴定より大きかった。一方、0.1 N 溶液と 0.01 N 溶液との大きさを比較すると、概して前者の方が大きい値を示した。なお、チオ硫酸ナトリウムによるヨウ素滴定において白金-SCE およびチタニウム-SCE 両系は終点で電位降下し、白金-チタニウム系は上昇した。逆滴定の場合は逆に前 2 電極系は上昇、後者は降下した。

III・1・7 白金-金-SCE 組合わせ

この電極系を用い求められた 0.1 N および 0.01 N 溶液の滴定曲線を示すと 図-13 および 図-14 のとおりである。

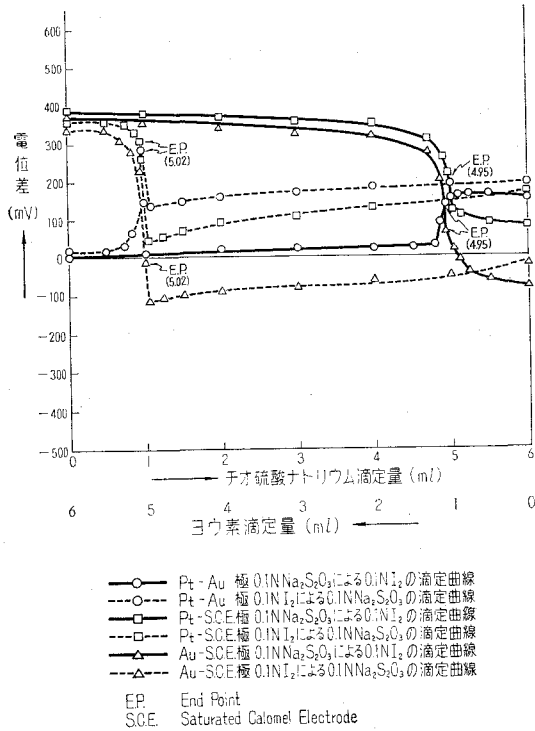


図-13 Pt-Au-SCE 系滴定曲線

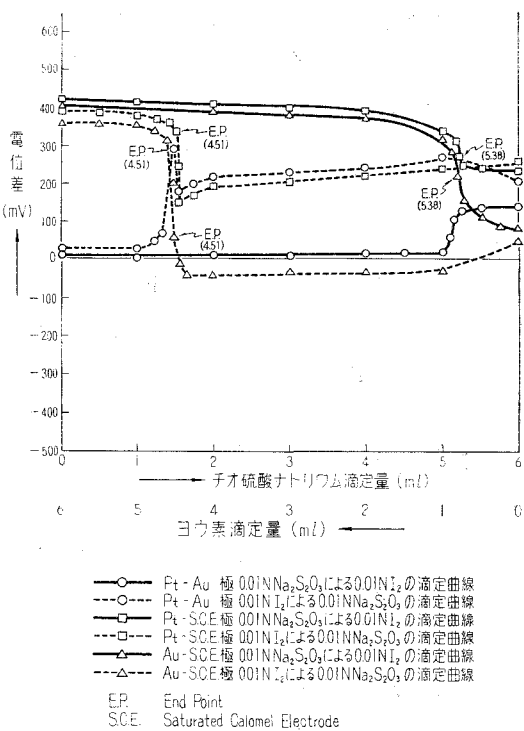


図-14 Pt-Au-SCE 系滴定曲線

図-13 および 図-14 が示すように、0.1 N および 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液による 0.1 N, 0.01 N ヨウ素溶液滴定において白金-金系は S 字形滴定曲線、白金-SCE および金-SCE および金-SCE 両系は逆 S 字形を示し、一方、その逆滴定においては前者はピーク形、後二者は S 字形を示した。白金-金系がチオ硫酸ナトリウムによるヨウ素滴定の場合 S 字形を示すのはつぎのように説明できる。すなわち、白金-SCE と金-SCE 両系の電位降下に終点近くまで徐々にしかも同程度である。ところが、終点のごく近傍では後者の方が前者に比して降下が激しくなり、終点でそれぞれ最大の電位変化率を示す。その後金-SCE 系はそのまま降下を続けるが、白金-SCE は再びゆるやかな降下をする。すなわち、終点の近くから電位差の差は大となり、白金-金系に S 字形となって現われる。

逆滴定においてピーク形を示すが、同様に説明すると、終点の近くまで白金-SCE 系および金-SCE 系は徐々に同じ電位降下度をもって変化するが、終点において急激に上昇する。すなわち、両電極系の電位差の差は最大となる。終点後は金-SCE 系は白金-SCE に比して大きく

表-7 白金-金-SCE系の終点における電位差変化の大きさ ($\Delta E/\Delta V$: mV, ΔV : 0.02 mℓ)

滴 定	電 極		
	白金-金	白金-SCE	金-SCE
0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.1 N I_2 の滴定	50~60	80~100	150~160
逆 滴 定	140~150	80~90	240~250
0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ による 0.01 N I_2 の滴定	10~20	20~30	30~40
逆 滴 定	90~100	100~120	210~220

電位上昇をするので、その差は小さくなる。すなわち、白金-金系はピーク形になる。つぎに白金-金-SCE系の終点における電位差変化の大きさを示すと、表-7のとおりである。

表-7の示すように、0.1 N および 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液による 0.1 N, 0.01 N ヨウ素溶液滴定の場合、終点における電位差変化の大きさは金-SCE > 白金-SCE > 白金-金の順で、またその逆滴定の 0.1 N 溶液では金-SCE > 白金-金 > 白金-SCE, 0.01 N 溶液では金-SCE > 白金-SCE > 白金-金の順序であった。両滴定のその大きさを比較すると、0.1 N 溶液の白金-SCE が同じ大きさであるほかは逆滴定の大きさの方がチオ硫酸ナトリウムによるヨウ素滴定のそれより大きかった。さらに、0.1 N 溶液と 0.01 N 溶液との大きさは逆滴定の白金-SCE系をのぞくほかすべて 0.1 N 溶液の方が 0.01 N 溶液より大きかった。なお、チオ硫酸ナトリウムによるヨウ素滴定において、白金-金系は終点において電位上昇し、白金-SCE, 金-SCE-両系は降下した。また、その逆滴定においては電極系いずれも電位上昇した。

III-2 ヨウ化カリウム添加の滴定曲線ならびに終点の電位差変化の大きさに及ぼす影響

以上 7 組合わせの滴定曲線につき検討を加えたところ、白金-タングステンおよび白金-モリブデンなどの組合わせの 0.01 N 溶液の曲線は 0.1 N 溶液より高電位側にあり、また、終点における電位差変化の大きさは 0.01 N 溶液の方が 0.1 N 溶液より大きい結果がえられた。この原因がヨウ化カリウム (ヨウ素溶液の調製時に添加) にあるのではないかと考え、0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液による 0.01 N ヨウ素溶液滴定につきその添加量の滴定曲線ならびに終点の電位差変化の大きさに対する影響を検討した。その結果を表-8に示す。なお、表中の E_{\max} および E_{\min} はおのおのの電極の滴定曲線での最高および最低電位を示し、 $\Delta E/\Delta V$ は終点における電位差変化の大きさを表わしている。

表-8からわかるように、白金-タングステン、白金-モリブデン、白金-ニッケル、白金-銀および白金-パラジウムの 5 組合わせはヨウ化カリウムの添加量増加とともに滴定曲線は低電位側に移行し、白金-チタニウムおよび白金-金の 2 組合わせは逆に高電位側に移行している。また、添加量増加とともに E_{\max} および E_{\min} の大きさはおのおのの電極いずれも小さく

表—8 ヨウ化カリウムの影響 (単位: mV)

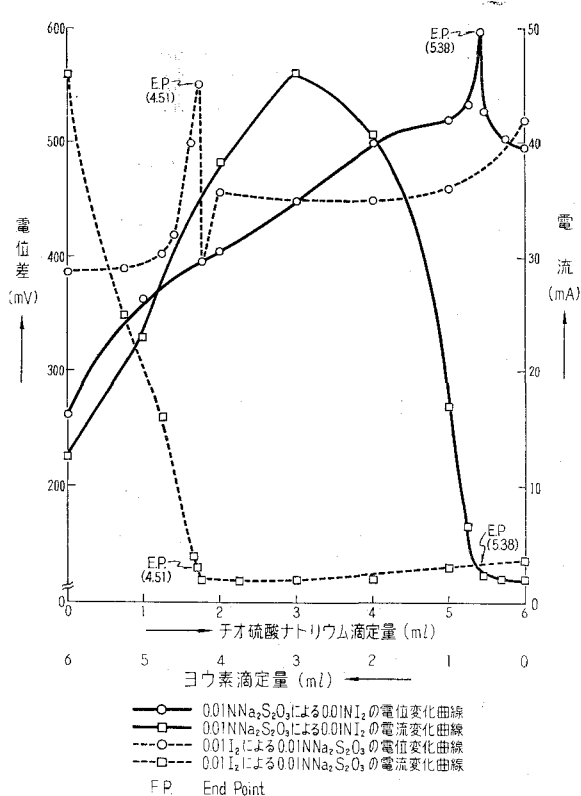
電極組合せ	試料溶液								
	0.01 N I ₂ 5 ml + H ₂ O 45 ml			0.01 N I ₂ 5 ml + H ₂ O 45 ml + K I 0.5 g			0.01 I ₂ 5 ml + H ₂ O 45 ml + K I 1.0 g		
	E _{max}	E _{min}	ΔE/ΔV	E _{max}	E _{min}	ΔE/ΔV	E _{max}	E _{min}	ΔE/ΔV
Pt-SCE	426	172	50~60	310	61	50~60	281	52	30~40
Pt-W	586	379	40~50	526	292	40~50	490	280	10~20
W-SCE	161	-292	40~50	12	-349	20	1	-338	10
Pt-Mo	503	260	60~100	444	258	30~50	423	228	30~40
Mo-SCE	111	-212	20~30	52	-245	10~20	52	-260	10
Pt-Ni	569	20	30~50	468	19	30~40	421	13	20~40
Ni-SCE	396	-212	<10	289	-249	<10	266	266	<10
Pt-Ag	629	342	110~130	588	335	50~60	595	356	40~50
Ag-SCE	-202	-216	<10	-276	-303	<5	-303	-334	<5
Pt-Pd	38	1	10	18	1	<10	11	1	<5
Pd-SCE	419	223	20~40	308	147	20~30	276	179	10~20
Pt-Ti	232	20	30~40	253	4	80~90	279	-3	90~100
Ti-SCE	396	26	60~80	307	-150	30~40	276	-179	10~20
Pt-Au	83	1	10~20	218	9	20~30	254	10	20~40
Au-SCE	425	108	30~40	500	75	20~30	266	-119	10~20

なっている。さらに $E_{max}-E_{min}$ の値はチタンおよび金の両極はその増加量とともに大きくなる傾向があるが一方ほかの電極は逆に小さくなっている。

終点における電位差変化の大きさはヨウ化カリウム添加量増加にともなって白金-タングステン, 白金-モリブデン, 白金-ニッケル, 白金-銀および白金-パラジウムの5組合せおよびおのおのの電極 (SCE との組合せ) では減少し, 一方, 白金-チタニウムおよび白金-金ではむしろ大きくなる傾向にあった。しかし, 金-SCE およびチタニウム-SCE は前5組合せと同様に減少した。

III.3 双金属間に流れる電流と電位差との関係

滴定中双金属間に流れる電流がど



図—15 Pt-W 極 電位-電流変化曲線

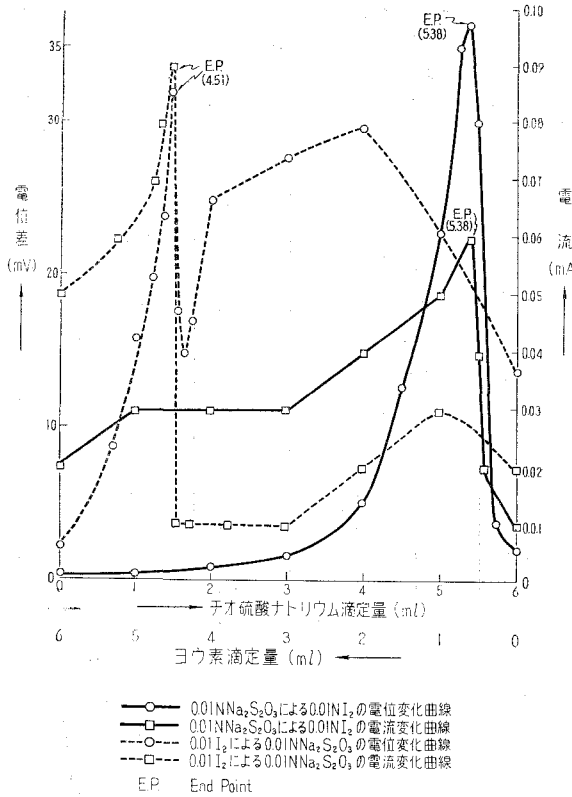


図-16 Pt-Pd 極 電位-電流変化曲線

に、チオ硫酸ナトリウムによるヨウ素滴定の場合、滴定開始とともに電流は増し、3 ml 付近で頂点に達し、以後終点まで降下し、終点に至ってさらに小さくなる。終点後もこの状態が続く。その逆滴定の場合は前滴定とは異なり、滴定中頂点を示さず、滴定開始終点に至るまで、電流の大きさは小さく、終点に至ってその大きさは増し、終点後も増加を続ける。したがって電流と電位差との間に特別の関係がない。しかし、終点における電流の大きさの変化は認められる。

第2の型は図-16 が示すように、両滴定において、電流と電位差との間に比例関係が成立している。また、電流変化による終点の指示がある。しかし、最大電流値も 1 mA にも満たない値であった。

第3の型は図-17 が示すように、前述の白金-タングステンと電流の大きさあるいは曲線の形は異なるが、電流と電位差との全体的な傾向は似ている。しかし、電流変化によって終点は認められなかった。

III.4 考 察

以上滴定曲線、終点における電位差変化の大きさおよび電流と電位差との関係の結果を述

の程度の大きさであるか、あるいは電位差とどのような関係にあるか7組合せにつき電流-電位差曲線を求めた。しかし、0.1 N 溶液と 0.01 N 溶液とでは電流の大きさは差があまりなかったので、0.01 N 溶液の曲線につき検討する。

電流-電位差曲線は3つの型に分けられた。すなわち、第1の型には白金-タングステン、白金-モリブデン、白金-ニッケルおよび白金-銀の組合せが属す。その代表例として図-15 に白金-タングステンの場合の曲線を示す。第2の型は白金-パラジウムの組合せで、図-16 に示す。第3の型には白金-チタニウムおよび白金-金の組合せが属し、白金-チタニウムの曲線を図-17 に示す。

第1の型は図-15 からわかるよう

べた。その結果によると、滴定曲線は大別してピーク形およびS字(あるいは逆S字形)に分けられた。つぎにこの理由につき考察する。いまある双金属極の滴加量 ΔV に対する電位差変化を ΔE_{BM} とし、また、その双金属極系のおおのこの電極の電位差変化(SCEを参照電極として)を ΔE_A および ΔE_B とするとつぎの関係式が成り立つ

$$\frac{\Delta E_A - \Delta E_B}{\Delta V} = \frac{\Delta E_{BM}}{\Delta V}$$

(ただし、本実験の場合 ΔE_A は白金極の電位差変化である。)

したがって、S字形あるいは逆S字形をしめすのは双金属極すなわち2個の指示電極⁵⁾の電位差変化 $\Delta E_A/\Delta V$ と $\Delta E_B/\Delta V$ とが滴定中同程度の大きさで変化するかあるいは $\Delta E_A/\Delta V$ もしくは $\Delta E_B/\Delta V$ のうちいずれかが滴定中

ほとんど変化しない。すなわち、標準電極のような働きをし、1個の指示電極の電位差変化がそのまま双金属極系のその変化となって現われる場合である。また、ピーク形を示すのは終点近傍までは $\Delta E_A/\Delta V$ と $\Delta E_B/\Delta V$ とは左程大きさに差はなく変化し終点直前、終点および終点直後において大きな差がある場合である。しかし、おおのこの電極はネルンストの式にしたがい、電位変化し、滴定曲線としてS字形を示している。ただ本実験の銀電極のように滴定中電位変化しない例外がある。これは銀電極が溶液中にヨウ素があるため電極表面にヨウ化銀ができヨウ化銀標準電極として働いているためと考えられる。

双金属極に流れる電位差との関係をもとめた結果、両者間に比例が成り立つ場合とそうでない場合とがあり、また、前述のようにおおのこの電極が終点近傍もしくは終点において大きな電位差変化を示すか否かは電極表面上に生成される酸化被膜の状態ならびにその物理的、化学的性質に依存する。一般に金属の単極電位といっても酸化被膜の完全でない金属表面はない。従って、金属|酸化物の一つの電位差を測定している。故に、今後電極表面上に生成される酸化被膜の電気的、電気化学的諸性質を研究するとともに、平衡論的ないし速度論の立場から滴定中における電極反応を検討しなければならないと考える。

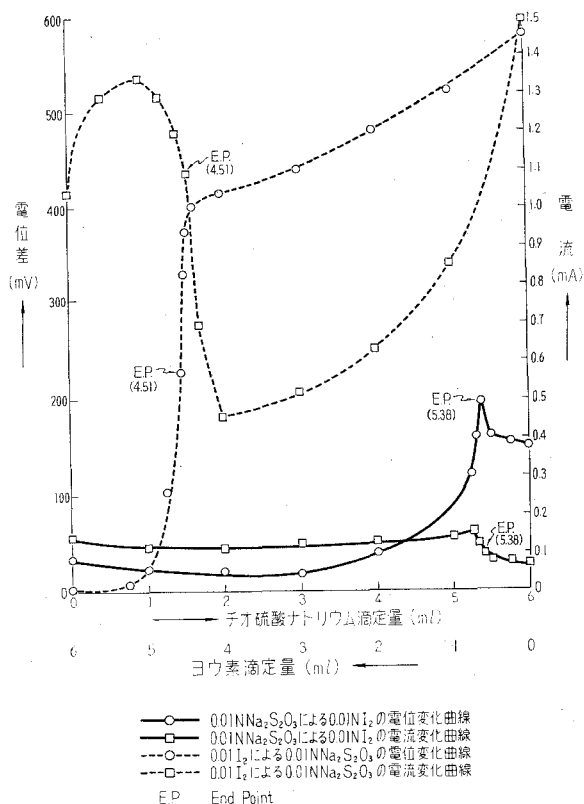


図-17 Pt-Ti 極 電位-電流変化曲線

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) 0.1 N 溶液および 0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液による 0.1 N, 0.01 N ヨウ素溶液滴定およびその逆の滴定を行なった結果, 前者の場合, 白金-タングステン, 白金-モリブデン, 白金-パラジウムおよび白金-チタニウムの組み合わせはピーク形, 白金-ニッケルは山形, 白金-銀は逆 S 字形, 白金-金は S 字形を示し, 一方, 後者においては, 白金-タングステン, 白金-モリブデン, 白金-パラジウム, 白金-ニッケル, 白金-金はピーク形, 白金-銀は S 字形, 白金-チタニウムは逆 S 字形をそれぞれ示した。

2) 銀電極は滴定中電位はあまり変化せず, また, ニッケル電極も 0.01 N 溶液逆滴定の場合大きな電位変化を示さなかった。ほかの電極はほぼ S 字形ないし逆 S 字形を示した。双金属極系の滴定曲線の形は 滴定中のおおのの電極の電位変化の大きさによって (とくに終点近傍) きまる。

3) 終点における電位差変化の大きさは 7 組み合わせの双金属極のうちで金およびチタニウム両極は白金極より大きく, ほかの電極は白金極の方が大きかった。また, 終点の変化はチオ硫酸ナトリウムによるヨウ素滴定の場合, 金およびチタニウム両極が上昇したが, そのほかの組み合わせならびにおおのの電極は降下した。その逆滴定の場合, チタニウム極をのぞき, すべての組み合わせおよび電極は上昇した。

4) 電流-電位差曲線は 3 つの型に分類された。

最後に本実験に種々協力下さった工学士南忠義君に心より感謝の意を表します。

(昭和 38 年 10 月 日本分析化学会第 12 年会において講演)

(昭和 40 年 4 月 30 日受理)

文 献

- 1) 上野幸三・太刀川哲平: 分析化学, **11**, 277 (1962).
- 2) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell: "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", P. 592 (1963), (Macmillan).
- 3) 高木誠司: "容量分析の実験と計算", 第 2 巻, P. 352 (1959), (共立出版).
- 4) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell: "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", P. 590 (1936), (Macmillan).
- 5) G. Charlot, J. Badoz-lambling & B. Thémillon: "Electrochemical Reactions", P. 165 (1962), (Elsevier Pub. Co.).