また、てんびんに限らず平衡計器の検出機構として他の分野にも応用できる。さらに検出部以外の動作機構部は、ほかの検出機構（光電管またはフォトトランジスタによる光電方式）を用いた場合にも同様に動作できる。

本研究にあたり、終始御懇篤なる御指導を賜りました恩師石館守三先生につつしんで感謝いたします。また有益な御助言をいただいた本学講師嘉村祐一博士に深くお礼申しあげます。さらに本装置の製作にあたって便宜を計られた柳本製作所および長計量器製作所に謝意を表します。

(1959年5月21日、本会関東支部会に発表)

文 献

- 1) 木村栄作：東京大学薬学部第108回薬品分析化学教室シンポジウム，p. 1 (1959)。
- 2) T. W. Lashoe, L. B. Macurdy: *Anal. Chem.*, **26**, 707 (1954)。
- 3) 岡田嘉信：本誌，**5**, 273 (1955)。
- 4) 落合英二，津田恭介，阪本秀策：“有機定量分析法”，p. 12 (1956)，(南山堂)。
- 5) F. Pregl-H. Roth: “Die quantitative organische mikroanalyse”，Auf. 7, S. 1 (1958)。
- 6) 三井哲夫：化学の領域，**9**, 12 (1955)。
- 7) 三井哲夫：化学の領域増刊号，**19**, 7 (1955)。
- 8) 木村栄作：東京大学薬学部第72回薬品分析化学教室シンポジウム，p. 1 (1956)。

☆

Automatic chemical balance using high frequency. Eisaku KIMURA (Faculty of Pharmaceutical Science, University of Tokyo)

An automatic balance by use of high frequency

has been investigated and presented. The two procedures, (1) electromagnetic weight system of applying pulse as the driving force, and (2) electromagnetically controlled transmitting system of motor rotation were devised by the author, and they were compared for the applicability to the automatic weighing. The result indicates that the second procedure is simple and has a higher reproducibility. In this procedure, the movement of balance beam is converted into a change in the resonance circuit and the automatic control in weighing is made by “in” or “off” of an electromagnetic switch.

The apparatus can be divided into a balance and a high frequency electric circuit for the automatic operation. As the former, a direct-reading balance with an unequal beam ratio was selected after investigation on the method of addition and reduction of weights. The high frequency electric circuit is consisted of the high frequency oscillator, the high frequency amplifier and the weights controlling arrangements. The weights controlling arrangements are composed of an automatic resting apparatus, an apparatus for setting of weights, an excessive load compensator, a place selector, and an automatic zero point restorer. Devices were especially made on the excessive load compensator and on the automatic zero point restorer.

The high frequency automatic balance of above mechanism can be regulated by the electromagnetic control instead of the usual hand operation and the weighing is completed only by one switch-in procedure. The time required for a measurement by this apparatus is 20 seconds.

(Received Nov. 15, 1960)

テトラフェニルホスホニウム・クロライドによる 過マンガン酸根、過塩素酸根の電流滴定*

根 津 弘 幸**

オニウム化合物であるテトラフェニルホスホニウム・クロライド (T. P. P. C.) を試薬として過マンガン酸根および過塩素酸根の電流滴定を試みた。

$1.0 \times 10^{-3} F$ の過マンガン酸カリウム溶液について $0.5 F$ 硫酸ナトリウムを支持電解質とし、滴下水銀による過マンガン酸の還元を防ぐため四塩化炭素を使い $\pm 2\%$ の滴定誤差内で電流滴定をなしうることを認めた。

$1.0 \times 10^{-3} F$ の過塩素酸カリウムについて $2 F$ 塩化カリウムを支持電解質とし $\pm 2\%$ の滴定誤差内で電流滴定をなしうることを認めた。

* 分析化学におけるオニウム化合物の適用に関する研究 (第19報)

** 広島大学理学部化学教室：広島市東千田町

1 緒 言

前報¹⁾においてはテトラフェニルホスホニウム・クロライドのポーラログラフ的挙動につき、0.1F 塩化カリウム溶液中 -1.79V に極大を伴う一段波のあることおよび過マンガン酸根、過塩素酸根とこの試薬が反応してそれぞれ赤紫色沈殿、白色沈殿を生ずることを報告した。

本研究はテトラフェニルホスホニウム・クロライド (T. P. P. C., $\text{Ph}_4\text{P}\cdot\text{Cl}$) を分析試薬として過マンガン酸根、過塩素酸根の電流滴定を行なったもので、オニウム化合物の有機試薬的効用に関する研究の一環をなすものである。

Potratz および Rosen らは²⁾、ホスホニウム化合物のビスマス、コバルトに対する検出試薬としての効用について、また Willard および Parkins らは³⁾、ホスホニウムを試薬とする電位差滴定について報告している。

著者は電流滴定に際し添加したホスホニウム試薬による過マンガン酸根のポーラログラフ波の波高減少を利用し、過塩素酸根の場合はホスホニウムのポーラログラフ波を利用して電流滴定を行なった。

2 試薬および装置

2.1 試薬および溶液

実験に使用した薬品はすべて試薬一級品であった。

(1) T. P. P. C. 溶液：当教室で合成した T. P. P. C.¹⁾を用い、使用濃度は $2.0 \times 10^{-2}M$ とした。

(2) 過マンガン酸カリウム溶液：過マンガン酸カリウムを常法に従いシュウ酸ナトリウムで標定した。使用濃度、 $1.0 \times 10^{-2}F$ 。

(3) 過塩素酸カリウム：使用濃度、 $2.0 \times 10^{-2}F$ 。

2.2 装 置

ポーラログラフは島津製自記記録式ポーラログラフ RP-1 型を使用した。

3 実 験

3.1 過マンガン酸根のポーラログラム

$1.0 \times 10^{-3}F$ の過マンガン酸カリウム溶液について、飽和甘汞電極を対極として得たポーラログラムを示すと Fig. 1 のとおりである。曲線 a は支持電解質として 1F 塩化カリウム溶液を用い、溶存酸素除去を行わない場合、曲線 b は試料溶液については (a) と同様であるが、脱酸素後ポーラログラムを撮る寸前電解瓶の底へ水銀を少量 (約 0.5 ml) 加え攪拌した場合、曲線 c は試料溶液については前と同様であるが、脱酸素後電解瓶底部の

Fig. 1 Polarograms of permanganate under several conditions

- a : $1.0 \times 10^{-3} F \text{ KMnO}_4$ in 1 F KCl
- b : $1.0 \times 10^{-3} F \text{ KMnO}_4$ in 1 F KCl, deaeration, Hg-pool agitated
- c : $1.0 \times 10^{-3} F \text{ KMnO}_4$ in 1 F KCl, deaeration, Hg-pool covered with CCl_4
- d : $1.0 \times 10^{-3} F \text{ KMnO}_4$ in 0.5 F Na_2SO_4 , deaeration, Hg-pool covered with CCl_4

水銀と試料溶液が直接に接触するのを防ぐため四塩化炭素を少量加え水銀面を覆ってポーラログラムを撮った場合、曲線 d は支持電解質として 0.5F 硫酸ナトリウムを用い、脱酸素後電解瓶底部にたまる水銀を覆うため四塩化炭素を加えた場合に得られるポーラログラムである。

かくして曲線 d を得るような条件では 0V で既に始まり、 -1.65V で第 2 波を示す過マンガン酸根の 2 段波を得ることを知った。したがってこのような条件下で種種過マンガン酸根濃度を変え、第 1 波・第 2 波について得たポーラログラムが Fig. 2 および Fig. 3 である。

Fig. 4 は過マンガン酸カリウムの濃度を 1.0×10^{-4} ~ $1.2 \times 10^{-3}F$ 間に变化させ上記 Fig. 1 曲線 d の条件のもとに濃度と波高の関係を調べたもので、直線 a は第 1 波について、直線 b は第 1 波と第 2 波両波の波高を一緒に測った場合である。Fig. 4 で過マンガン酸カリウムの 1.0×10^{-4} ~ $1.2 \times 10^{-3}F$ の濃度範囲では濃度対波高間に直線的関係があることがわかる。そこで過マンガン酸根の沈殿試薬として T. P. P. C. を使用すれば電流滴定の可能なが認められる。

3.2 過マンガン酸根の電流滴定

Fig. 5 は 0.5F 硫酸ナトリウムを支持電解質とし、四塩化炭素 1 ml を加えた過マンガン酸カリウム溶液 ($1.0 \times 10^{-3}F$) 50 ml に窒素ガスを通気、飽和甘汞電極

Fig. 2 Polarograms of 1st wave of permanganate

a : 0.5 F Na_2SO_4 soln. d : 6.0×10^{-4} F KMnO_4 in(a)
b : 2.0×10^{-4} F KMnO_4 in(a) e : 8.0×10^{-4} F KMnO_4 in(a)
c : 4.0×10^{-4} F KMnO_4 in(a) f : 1.0×10^{-3} F KMnO_4 in(a)

Fig. 3 Polarograms of 2nd wave of permanganate

a : 0.5F Na_2SO_4 soln. d : 6.0×10^{-4} F KMnO_4 in(a)
b : 2.0×10^{-4} F KMnO_4 in(a) e : 8.0×10^{-4} F KMnO_4 in(a)
c : 4.0×10^{-4} F KMnO_4 in(a) f : 1.0×10^{-3} F KMnO_4 in(a)

を対極とし、これに試薬溶液(T. P. P. C. $2.0 \times 10^{-2}M$)を 0.5 ml ずつ順次添加して得た電流滴定曲線を示し、曲線 a は固定電位 $-1.4V$ vs. S. C. E. で第 1 波について、曲線 b は固定電位 $-1.75V$ vs. S. C. E. で第 1 波・第 2 波合算の場合の滴定曲線である。

Fig. 4 Linear proportionality of wave-heights with the concentrations of permanganate

a : in the case of 1st wave
b : in the case of 1st+2nd wave

Fig. 5 Titration curve of permanganate with T. P. P. C.

3.3 T. P. P. C. のポーラログラム

T. P. P. C. は $0.1N$ 塩化カリウム中で電位 $-1.75V$ あたりに極大波を伴うが、この極大波は支持電解質の濃度を変えた際、いかに変化するかを見た図が Fig. 6 である。Fig. 6 から塩化カリウムの濃度 $2F$ の場合は極大波が抑制されることがわかる。したがって次に $2F$ 塩化カリウム中の T. P. P. C. の濃度と波高の関係を調べ Fig. 7 を得た。 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}M$ 間で直線関係が存在する。

3.4 過塩素酸根の電流滴定

過塩素酸根は T. P. P. C. と反応して白色の結晶性沈殿をつくるが、その生成速度は普通無機イオン間にみられるような速いものではない。したがって電流滴定に際し試薬添加後の放置時間を検討するため沈殿熟成時間をとった。すなわち、Fig. 8 は $1.0 \times 10^{-3}M$ の T. P.

Fig. 6 Polarograms of T. P. P. C. ($1.0 \times 10^{-3} M$)
a: in 0.5 F KCl b: in 1 F KCl c: 2 F KCl

Fig. 7 Linear proportionality of wave-heights with the concentrations of T. P. P. C.

Fig. 8 Effect of time for precipitation
 $1.0 \times 10^{-3} M$ T. P. P. C. (in 2 F KCl)
 $50 ml / + 2.0 \times 10^{-2} KClO_4$ 3 ml

P. C. (2F 塩化カリウム支持) に過塩素酸カリウムを十分量添加したのちの放置時間と電流値の関係を示す。これより過塩素酸根添加後 15 分以上を待って波高を測定すべきことを知った。

Fig. 9 は滴定曲線を示し、曲線 a は $1.0 \times 10^{-3} M$ T. P. P. C. 溶液 (2F 塩化カリウム支持) に $2.0 \times 10^{-2} F$ の過塩素酸カリウム溶液 0.5 ml ずつ添加, 15 分放置後固定電位 $-1.8 V$ vs. S. C. E. にして得たものである。曲線 b は $1.0 \times 10^{-3} F$ の過塩素酸根に $2.0 \times 10^{-2} M$ の T. P. P. C. を加えた場合である。

Fig. 9 Titration curves

a: titration of T. P. P. C. with perchlorate
b: titration of perchlorate with T. P. P. C.

4 考 察

4.1 T. P. P. C. による過マンガン酸根の電流滴定

過マンガン酸塩のポーログラフ的挙動については

Stackelberg⁴⁾, Kolthoff-Lingane⁵⁾ らの成書に記載があり、分析目的に適しない旨報告されている。しかし著者は次の点を考慮して $\text{Ph}_4\text{P}^+ + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Ph}_4\text{P} \cdot \text{MnO}_4$ の電流滴定を試みた。

- i) 溶存酸素の過マンガン酸に対する影響
- ii) 水銀の還元作用による供試溶液の変化
- iii) 支持電解質イオンの過マンガン酸根に対する影響
- iv) 供試溶液の pH

上記の点を検討して得た過マンガン酸根のポーラログラム (Fig. 1 曲線 d) では 0V において既に還元を始め -1.65V に第2波を示す限定的2段階波を得た。第1波は $\text{Mn}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$, 第2波は $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^0$ と考えられる。

次に電流滴定曲線について検討する。過マンガン酸錯陰イオンは TPP 陽イオン $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ と沈殿反応を行ない結晶性赤紫色沈殿を形成する。すなわち、滴定曲線の終点においては、使用した溶液の濃度および容積から計算すると $\text{MnO}_4^- : (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+ = 1 : 1$ となり、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PMnO}_4$ なる沈殿組成に相当する。滴定誤差は $\pm 2\%$ となる。

4.2 T. P. P. C. による過塩素酸根の電流滴定

過塩素酸根はポーラログラム的に還元波を示さないことが知られており、この滴定に当っては TPP 陽イオン還元波に伴う極大波を支持電解質(塩化カリウム)濃度調整により抑制した上この還元波の増減を測定した (Fig. 6)。この際沈殿生成時間は過マンガン酸根の時に比べて大となるので沈殿熟成時間を調べ試薬添加後 15 分放置して電流値を測定した。過塩素酸根と T. P. P. 陽イオンの沈殿反応により得られた白色沈殿は、滴定終点において使用した溶液の濃度および容積から計算すると $\text{ClO}_4^- : (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+ = 1 : 1$ となり、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{ClO}_4$ なる沈殿組成に相当すると考えられる。この際の滴定誤差は

$\pm 2\%$ である。なお、本法の実用性を増すために逆滴定の検討も行なったが、良好な結果が得られなかったので、ホスホニウムより陽電位で還元するスルホニウムを用い目下検討中である。

終りに本研究に種々御教示を賜った品川睦明教授、松尾 博助教授に深甚の感謝を表します。また本研究は品川教授に対する文部省科学研究費によって行なった。記して感謝します。

(昭和 29 年 4 月, 日本化学会第 7 年会講演)

文 献

- 1) 品川睦明, 松尾 博, 根津弘幸 : 本誌, 5, 20 (1956).
- 2) H. A. Potratz, J. M. Rosen : *Anal. Chem.*, 21, 1276 (1949).
- 3) H. H. Willard, L. P. Perkins : *ibid.*, 25, 1634 (1953).
- 4) M. von Stackelberg : "Polarographische Arbeitsmethoden", p. 146 (1950), (W. de Gruyter & Co., Berlin).
- 5) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane : "Polarography", 2nd Ed., Vol. II, p. 468 (1952), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 6) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane : *ibid.*, 574.

☆

Amperometric titrations of permanganate and perchlorate with tetraphenylphosphonium chloride. (Studies on the analytical application of onium compounds. XIX.) Hiroyuki Nezu (Dept. of Chem., Faculty of Science, Univ. of Hiroshima)

The investigation dealt with the application of tetraphenylphosphonium chloride as a quantitative reagent for permanganate and perchlorate by amperometric titration. The titration of permanganate (10^{-3} F) in 0.5 F sodium sulfate could be carried out within an error of $\pm 2\%$. In this case, 1 ml of carbon tetrachloride was added to the cell, and it formed a layer on top of the mercury in the solution compartment of the cell, thus protecting the permanganate solution from the reducible metallic mercury. The titration of perchlorate (10^{-3} F) in 2 F potassium chloride could be made within an error of $\pm 2\%$.

(Received Nov. 17, 1960)

テトラフェニルボロナトリウムによる 数種オニウム化合物の電流滴定*

根 津 弘 幸**

テトラフェニルボロナトリウムを試薬とし塩化ナトリウムを支持電解質として、対極に銀-塩化銀電極を用い、トリフェニルスルホニウム・クロライド、トリフェニルセレンニウム・クロライドおよびテトラフェニルホスホニウム・クロライドの電流滴定を試み、いずれも $\pm 3\%$ の滴定誤差内で滴定可能なことを認めた。さらに沈殿の溶解度積を滴定曲線より概算し 10^{-8} 桁の値を得た。

* 分析化学におけるオニウム化合物の適用に関する研究(第20報) ** 広島大学理学部化学教室：広島市東千田町