対流電極を用いる電流滴定* (その1)

尾 崎 徳 郎**

先に著者らが報告した円板回転式対流白金線電極を電流滴定に応用した。代表的な酸化還元反応および沈殿反応について検討した結果、今までの型式の回転白金電極を用いる場合に比べて、低濃度において精度がすぐれていることがわかった。すなわち、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}-\text{Fe}^{2+}$ 系、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}-\text{I}_2$ 系においては、それぞれ $10^{-6}N$ の $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ を約 2% の誤差で、また、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}-\text{Ag}^+$ 系および $\text{Cl}^- - \text{Ag}^+$ 系ではそれぞれ $10^{-4}N$ の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 Cl^- を約 1% または 3% の誤差で定量することができる。また、沈殿滴定において、沈殿の溶解度を減少させるため、アセトンの代わりにエチルアルコールを用いてもよい結果が得られた。 Fe^{2+} および Ag^+ の電流電位曲線を検討したところ、電流値の再現性および濃度との比例性は良好であった。

1 緒 言

対流電極または半対流電極を用いる電流電定あるいは定電流電位差滴定については、すでに 2, 3 の例¹⁾が発表されているが、著者はさきに報告した円板回転式対流白金線電極²⁾を用いて、どの程度まで希薄な溶液について電流滴定を行ないうるか否かその条件を検討する目的で実験を行なった。酸化還元滴定の例としては重クロム酸イオンを鉄 (II) イオンで、また、チオ硫酸イオンをヨウ素で滴定した。

沈殿滴定の例としては、塩素イオンおよびフェリシアンイオンをそれぞれ銀イオンで滴定した。普通の回転白金電極を用いた場合と比較した結果、低濃度においては本電極の方が精度がすぐれていることを知った。また、鉄 (II) イオン (0.1N 硫酸酸性溶液) および銀イオン (0.1M 硝酸カリウム溶液) の電流-電位曲線を検討したところ、電流値の再現性、濃度との比例関係はきわめて良好であった。沈殿の溶解度を減少させるため、Laitinen ら³⁾はアセトンを加えたが、著者はエチルアルコールを用い、よい結果を得た。本電極はその構造上、溶存酸素の除去および外気とのしゃ断が困難であるから、溶存酸素の影響の少ない反応系をえらんだ。

2 装置および試薬

2.1 装 置

電解セルおよび円板回転装置の構造を Fig. 1 に示す。電解セルはすべて硬質ガラス製、接続部はすり合せと

Fig. 1 Electrolytic cell and apparatus for rotating the disk

- ① Ball bearing ② Burette ③ Pt wire
④ Rotating disk ⑤ Agar-agar
⑥ Sat. KCl or KNO_3 ⑦ Synchronous motor (1800 rpm) ⑧ Pulley ⑨ Ball bearing ⑩ Connector
⑪ Electrolytic cell ⑫ Iron frame

した (容積約 180 ml)。液絡用塩橋部には半融ガラス板を用い、塩化カリウムまたは硝酸カリウムを溶かした寒天を内側に注入し、溶液の混合を厳重に防止した。電極用白金線は 0.5 mm ϕ 、突出部の長さは 4.6 mm である。本実験では従来にくらべて電極と円板との距離が大となり、電流値が減少することが予想されたので、これ

* 対流電極に関する分析化学的研究 (第 5 報)

** 静岡大学教育学部：静岡市大岩 3 丁目

を補うため円板回転数を増加することにした。すなわち、強力なシンクロナモーター（オリエンタルモーター社製 SX20 HK 型, 20 W, 1800 rpm, 60 C/S）を鉄製の台に取りつけ、塩化ビニル製ベルトと滑車とにより回転数を2倍とし、ボールベアリングで支えられた円板軸を回転させた。本器の回転状態はきわめて安定であり、コネクターを調整することにより偏心運動を防止することができた。円板は前報²⁾と同じくアルミニウム製（軸はしんちゅう棒）、表面をパラフィンで被覆した。電流測定には柳本製ポーラロレコーダーを用い、必要に応じて同社製加電圧装置により電流電位曲線を求めた。比較のため島津製回転白金電極装置（RE-3 型）を使用した（白金線は 0.5mmφ、長さ 4mm、水平回転式、回転数 1200 rpm、滴定には H 型セルを用いた）。

2.2 試薬

塩化ナトリウム（塩素イオン試料用）は標準試薬。硫酸第一鉄アンモニウム〔鉄（II）イオン試料用〕、フェリシアン化カリウム（フェリシアンイオン試料用）、エタノール、塩酸、硫酸等は特級品をそのまま。チオ硫酸ナトリウム（チオ硫酸イオン試料用）は特級品を 50°C 以下で3回再結晶したもの、塩化カリウム、硝酸カリウムは1級品を3回再結晶したものを用いた。ヨウ素は昇華法で精製した。溶液調製にはすべて再蒸留水を用いた。不安定な溶液は調製後ただちに使用し、1昼夜以上経過したものは使用しなかった。鉄（II）イオン溶液を調製、希釈する場合、蒸留水中の溶存酸素の影響が考えられるが、その除去は行なわなかった（結果的には大きな影響は認められなかった）。

3 実験方法および結果

3.1 重クロム酸イオン-鉄（II）イオン系酸化還元滴定

3.1.1 対流白金線電極による鉄（II）イオンの電流-電位曲線 0.1N 硫酸中の鉄（II）イオンの酸化波を検討したところ、Fig. 2 のようになった。白金電極の前処理法としては Kolthoff, 田中の方法にしたがい、10 N 硝酸中に30分以上浸してから水洗した（以下同様）。加電圧は負より正の方向に変化させた。

Kolthoff, 田中³⁾によれば、回転白金電極においては鉄（II）イオンの酸化波は電極の前処理によって波形が異なり、よい再現性が得られないとされているが、本電極においては Table I に示すように電流値の再現性はきわめてよく、また、濃度と電流値とはよく比例していることがわかった。

ただし、電流値としては +1.0 V vs. S. C. E. の値から支持電解質のみの場合の値を差引いたものをとった。

3.1.2 滴定曲線および定量結果 電極電位を +1.0 V vs. S. C. E. に設定し、 1×10^{-4} 、 1×10^{-5} 、 1×10^{-6} N の 0.1N 硫酸酸性重クロム酸カリウム溶液 150 ml

Fig. 2 Current-potential curves of Fe^{2+} in 0.1N H_2SO_4

1: 0.1N H_2SO_4
2: 0.1N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5.88 \times 10^{-5}$ N Fe^{2+}
3: 0.1N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1.15 \times 10^{-4}$ N Fe^{2+}

Table I Limiting current of Fe^{2+} in 0.1N H_2SO_4 (μA)

	Conc. of Fe^{2+} (N)	
	5.88×10^{-5}	1.15×10^{-4}
1	3.43	6.42
2	3.48	6.39
3	3.42	6.42
Average	3.41	6.41

Fig. 3 Titration curve of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ with Fe^{2+}

1×10^{-4} N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 0.1N H_2SO_4 135ml/
 2×10^{-3} N Fe^{2+}
Applied potential +1.0 V vs. S. C. E.

を電解セルにとり、円板を回転しつつ記録計の指針が静止するまで放置したのち、20 倍濃度の第一鉄溶液を滴下した。この場合の滴定曲線の例を Fig. 3 に示す（容積補正および残余電流の補正を行なった）。

また定量結果を Table II に示す。

Table II Results of titration of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ with Fe^{2+}

Conc. of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Conc. of Fe^{2+}	Amounts of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (10^{-6} equiv.)		Dev. (%)	Remarks
		added	found		
1×10^{-4}	2×10^{-3}	10.04	10.00	-0.4	Rotating Pt electrode
		"	10.04	0	
		"	9.98	-0.6	
		"	10.05	+0.1	
		"	10.04	0	
		Av. 0.22			Conv. Pt electrode
		12.56	12.58	+0.2	
		"	12.50	-0.5	
		"	12.48	-0.6	
		13.54	13.62	+0.6	
		"	13.64	+0.8	
		Av. 0.53			
1×10^{-5}	2×10^{-4}	1.003	0.984	-1.9	Rotating Pt electrode
		"	0.992	-0.8	
		"	0.998	-0.5	
		"	0.972	-2.5	
		"	0.998	-0.5	
		"	0.989	-1.4	
		Av. 1.3			Conv. Pt electrode
		1.356	1.356	0	
		"	1.322	-2.5	
		"	1.343	-1.2	
		"	1.322	-2.5	
		"	1.326	-2.3	
Av. 1.7					
1×10^{-6}	2×10^{-5}	0.100	0.093	-7	Rotating Pt electrode
		"	0.088	-12	
		"	0.091	-9	
		"	0.093	-7	
		"	0.090	-10	
		Av. 9			Conv. Pt electrode
		0.153	0.150	-2	
		"	0.153	0	
		"	0.152	-0.6	
		"	0.151	-1.3	
		Av. 1.0			

以上のように低濃度においては回転白金電極にくらべて対流電極の方が精度がよい。石橋、藤永、篠塚によれば二酸化マンガン電極を対極とし、回転白金電極を用いて短絡滴定により約 $10^{-4}M$ のクロムを 1% 以内の誤差で定量しているが、本法によればより低濃度の試料の定量が可能である。

3.2 チオ硫酸イオン-ヨウ素系酸化還元滴定

1×10^{-5} および $1 \times 10^{-6}N$ チオ硫酸ナトリウム溶液 ($0.1N$ 硫酸酸性) $150ml$ をとり、 $10 \sim 20$ 倍濃度のヨウ素溶液 ($10^{-3}N$ ヨウ化カリウムを含む) を 3.1.2 と同様にして滴下した。本電極の場合はヨウ化カリウムの濃度によってヨウ素イオンの酸化電位が変化する²⁾から、濃度によって設定電位をあまり正にすると、ヨウ素分子の還元に影響を与えるおそれがある。ヨウ化カリウムの濃度を変化させて酸化電位を検討した結果、 $10^{-3}N$ 程度では、滴定のさいの設定電位が $+0.35V$ vs. S. C. E. 以下であれば差支えないことがわかった。ゆえに $+0.35$

V vs. S. C. E. に電位を定めた。滴定曲線の一例を Fig. 4 に示す。

定量結果を Table III に示す。

Fig. 4 Titration curve of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ with I_2

$1 \times 10^{-6}N$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in $0.1N$ H_2SO_4 $150ml$
 $1.86 \times 10^{-5}N$ I_2
 Applied potential $+0.35V$ vs. S. C. E.

Table III Results of titrations of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ with I_2

Conc. of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Conc. of I_2	Amounts of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (10^{-6} equiv.)		Dev.	Remarks
(N)	(N)	added	found	(%)	
1×10^{-5}	1×10^{-4}	1.008	1.064	+5.6	Rotating Pt electrode
		"	1.076	+6.8	
		"	1.077	+6.9	
		Av. 6.5			Conv. Pt electrode
		1.368	1.376	+0.6	
		"	1.383	+1.1	
		"	1.372	+0.3	
		"	1.380	+1.0	
		Av. 0.6			
		1×10^{-6}	2×10^{-5}	0.153	0.114
"	0.113			—	
"	0.113			—	
"	0.152			-1.4	Conv. Pt electrode
"	0.156			+2.0	
"	0.156			+2.0	
"	0.157			+2.6	
"	0.156			+2.0	
Av. 2.0					

3.1 と同様に低濃度においては、本電極の方が精度がよい。

上記とは逆にヨウ素をチオ硫酸イオンで滴定することを試みた。Γ型の滴定曲線が得られるが、上昇部が直線とならず誤差が大であった（この場合については別に発表する予定）。

3.3 塩素イオン-銀イオン系沈殿滴定

3.3.1 対流白金電極による銀イオンの電流-電位曲線
 滴下水銀電極の場合は、銀イオンは $0V$ vs. S. C. E. に

においてすでに限界電流を与えるから、S. C. E. を対極として塩素イオンを銀イオンで短絡滴定を行なうことができる。しかし本電極の場合は、銀イオンについてはまだ電流-電位曲線が知られていないので、あらかじめこれを検討した。その結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 Current-potential curves of Ag^+ in $0.1M \text{KNO}_3$

- 1: $0.1M \text{KNO}_3$
 2: $0.1M \text{KNO}_3 + 0.990 \times 10^{-4}N \text{Ag}^+$
 3, 4: Electrode was not treated with HNO_3 after the electrolysis

電解後は白金の表面が黒変し、そのまま電解をくりかえすと、銀イオンの還元電位は正の方向にずれ、また、残余電流部の曲線の傾斜が急になる。これは白金電極が“銀電極”に変化するためと思われる。つぎに $0.1M$ 硝酸カリウムを支持電解質とし、約 10^{-4} 当量の塩素イオンを含む溶液について、実際の滴定の場合と同じくちょうど当量の銀イオンを加えた場合および過剰の銀イオンを加えた場合について電流-電位曲線を求めたところ、大体 Fig. 5 と同様の曲線が得られた。限界電流値として $0V$ vs. S. C. E. における値から支持電解質のみの値を差引いたものをとると、銀イオンの各濃度における限界電流値はよく濃度と比例していた。

つぎに Kolthoff, Lingane⁵⁾ の理論によれば、塩化銀沈殿滴定において満足すべき精度を得るためには、塩素イオン濃度 $10^{-4}M$ 以下では適当な有機溶媒を用いて塩化銀の溶解度を減少させる必要がある。Laitinen らはアセトンを用いているが、著者は後に述べるような理

由により、エチルアルコールを用いた。そのため、まずエチルアルコールを加えた場合の電流-電位曲線を調べたところ、Fig. 5 とほぼ同じ曲線を得た。ただし、電流値は約 $1/10$ となり、濃度との比例性も悪くなったが、当量点のごく近傍だけを問題とする場合は差支えなかった。

3.3.2 滴定曲線および定量結果 以上の結果にもとづいて S. C. E. を対極として短絡滴定を行なった。すなわち、 $0.1M$ 硝酸カリウムを含み、50 および 75% エチルアルコール溶液となるように調製した 1×10^{-4} , $1 \times 10^{-5}N$ 塩化ナトリウム溶液 150 ml をとり、それぞれ 20 倍濃度の硝酸銀溶液を滴下した。滴定曲線の一部を Fig. 6 に示す。

定量結果を Table IV に示す。

Fig. 6 Titration curve of Cl^- with Ag^+

$1 \times 10^{-4}N \text{Cl}^-$ in $0.1M \text{KNO}_3$ (50% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 160 ml
 $2 \times 10^{-5}N \text{Ag}^+$
 Applied potential $0V$ vs. S. C. E.

Table IV Results of titrations of Cl^- with Ag^+

Conc. of Cl^- (N)	Conc. of Ag^+ (N)	Amounts of Cl^- (10^{-6} equiv.)		Dev. (%)	Remarks
		added	found		
1×10^{-4} (50% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	2×10^{-5}	16.00	16.40	+2.5	Conv. Pt electrode
		15.50	16.48	+6.4	
		15.00	14.84	-1.1	
1×10^{-5} (75% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	2×10^{-4}	1.50	1.60	+6.7	
		"	1.58	+5.4	
				Av. 6.0	

Laitinen⁶⁾ らは 1% のゼラチンを添加しているが、本法においては、ゼラチンを加えると泡が激しく生じて回転軸にそって液が外へあふれ出るおそれがあるので用いなかった。また、アセトン溶液ではアセトンが揮発しやすく、電流-電位曲線に小さい極大を生ずることがあ

るので、エチルアルコールを用いた。その結果、対流電極により、Laitinenらとほぼ同程度の精度が得られた。

3・4 フェリシアンイオン-銀イオン系沈殿滴定

フェリシアン化カリウム $10^{-4}N$ 溶液 ($0.1M$ 硝酸カリウムを含む) を 150 ml とり、 $2 \times 10^{-3}N$ 硝酸銀溶液を用いて 3・3 と同様にして S. C. E. を対極として短絡滴定を行なった。その滴定曲線はV型となり、定量結果は塩素イオンと大体同程度であり、1.5% の誤差であった。

本研究に際し、種々御懇切な御指導を賜った東北大学田中信行教授に厚く御礼申上げる。また、終始熱心に協力された中山隆男氏に心から感謝する。

(昭和36年4月3日、日本化学会第14年会発表)

文 献

- 1) 田中信行, 佐久間泰彦: 本誌, 7, 223 (1958).
小出真次, 木田安子: 武庫川学院女子大学紀要, 第4集, p. 145 (1956).
- 2) 尾崎徳郎, 中山隆男: 日化, 81, 98 (1950); 82, 46 (1961).
尾崎徳郎: 静岡大学教育学部研究報告, 第11号, p. 133 (1960).
- 3) 田中信行: ポーラログラフ討論会講演要旨集, p. 24 (1955).
- 4) 石橋雅義, 藤永太郎, 篠塚富士子: 日化, 77, 265 (1956).
藤永太郎: “微量電気分析法”, 140 (1960), (共立出版).
- 5) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane: “Polarography”, Vol. 2, p. 896 (1952), (Interscience Publishers, New York).
- 6) H. A. Laitinen, W. P. Jennings, T. D. Parks: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 355 (1946).

☆

Amperometric titration with the convection electrode. I. (Studies on analysis with the Convection electrodes. V.) Tokuro OZAKI (Faculty of Education, Shizuoka University)

The convection electrode, which has already been reported by the author in *Nippon Kagaku Zasshi*, 81, 98 (1960); 82, 46 (1961), is applied to the amperometric titration. It is constructed as follows. An aluminum disk of a pulley-shape coated with paraffine wax is rotated horizontally at a constant rate (3600 rpm) in the titration vessel (electrolytic cell) near the stationary platinum-wire electrode, which is set on the side wall of the cell.

Current-potential curves of Fe^{2+} in $0.1N \text{ H}_2\text{SO}_4$ and Ag^+ in $0.1M \text{ KNO}_3$ are investigated and fairly reproducible waves are obtained. The systems of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - Fe^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - I_2 , Cl^- - Ag^+ , and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ - Ag^+ are studied as the typical reactions, which are unaffected by dissolved oxygen.

$10^{-6}N$ of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ can be determined with the error of about 2%, and $10^{-4}N$ of Cl^- and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ with the error of about 3% and 1% respectively. The proposed method is more accurate especially at low concentrations than the ordinary method with a rotating platinum electrode. Ethyl alcohol, instead of acetone previously used by Laitinen *et al.*, is added to the sample solutions at the precipitation reaction to decrease the solubility of precipitates, and good results are obtained.

(Received Aug. 28, 1961)