UDC 545.33/37 : 546.13/15

180. 榎 健寿, 森坂勝昭: 分極法滴定の研究 (第3報*)

白金電極及び銀電極によるハロゲンイオンの分極銀滴定とポーラログラフイー

Takehisa Enoki and Katsuaki Morisaka: Studies on the Dead-stop Titration. III.

Dead-stop Titration, Derivative Polarographic Titration, and Potentiometric Polarography of Halides on Argentometry with Two Platinum or Silver Electrodes.

(Osaka College of Pharmacy**)

It had been shown in the preceding paper*), that hydrogen peroxide is an effective additive in polarization titration, in connection with neutralization titration with platinum electrodes. Examination of various additives in the determination of halogen ions by silver titration also indicates hydrogen peroxide to be effective. On the other hand, an additive is unnecessary when using a minute silver electrode. Silver titration of halogen ion with the use of platinum or silver electrode was carried out by the dead-stop and derivative polarographic titrations. Potentiometric polarography was carried out to make some theoretical considerations on titration.

(Received March 18, 1957)

先に第2報に於いて過酸化水素が添加剤として存在する時, H^+ 又は OH^- と添加剤とが可逆的酸化還元系を形成することから白金電極による中和分極法滴定が可能であることを述べ, また第1報に於いてアンチモン電極による中和分極法滴定が可能であることを述べた。沈澱法に於ける銀滴定についても勿論白金電極そのままでは分極法滴定は不可能であるが同様に有効な添加剤が存在すれば当量点に於いて不可逆系から可逆系へ, またはそ

Fig. 1. D.S.T. and D.P.T. Curves of Cl^- by Pt or Ag-Electrodes Fig. 2. Single Potential Curves in D.P.T. of Cl^- by Pt or Ag-Electrodes

* 第2報: 本誌 77, 125(1957).

** Kitayashita-mura, Minamikawachi-gun, Osaka-fu.

Fig. 3. D.S.T. and D.P.T. Curves of I^- by Pt or Ag-Electrodes

Fig. 4. Single Potential Curves in D.P.T. of I^- by Pt or Ag-Electrodes

の逆となつて当量点の指示が得られ分極法滴定が可能であると思われる。そして種々の添加剤を検討した結果、過酸化水素が同様有効であることを知つた。また第 1 報に於いて述べた中和分極法滴定に於けるアンチモン電極と同じ見地から、微小の銀極を電極としてやはり滴定が可能であつた。そこでハロゲンイオンの銀滴定について白金電極及び銀電極をそれぞれ使用して DST, 並びに DPT を行うと共に電流規正 ポーラログラフイーの操作を行つて滴定の理論的の実証を試みた。以下滴定の理論的の当量点は何れも 0.1 N Ag^+ の 10 cc を消費した点である。

白金電極による場合 Ag 溶液及び H_2O_2 の標準酸化還元電圧を示せば次の様である。

従つて Ag^+ と H_2O_2 とは可逆的酸化還元系を形成するものと考えられ、当量点までは不可逆系であるけれども当量点以後 Ag^+ が過剰になると急に可逆系が成立することになるから、DST では電流の急上昇が、また DPT では電圧の急降下が現われると予想される。Fig. 1 及び 3 の実線部は Cl^- 及び I^- の DST 並びに DPT 曲線である (Br^- は Cl^- とほぼ同型で示される)。 Cl^- の場合は滴定曲線が理想に近い型を現わしているが、 I^- の場合は滴定曲線がやや複雑に現われている。これは添加剤の H_2O_2 により I^- の一部が I_2 にまで酸化されて I^- 及び I_2 が共存する結果と見られる。即ち滴定の始めには I^- - I_2 可逆系が成立して DPT に於いて電圧値が数 μA ありまた DPT に於いて電圧値が僅かしかなく、滴定による沈澱反応も I^- 及び I_2 が二段階に Ag^+ と反応するのであるから、 Cl^- の場合の様に単純な滴定曲線とはならない。しかしながら終末点の指示は鋭敏になされて理論値とよく一致している。Fig. 2 及び 4 の実線部は Cl^- , I^- の DPT に於ける各単極電圧曲線であるが、 $\ominus$ 極の当量点に於ける電圧の飛躍は著しいが $\oplus$ 極の飛躍は $\ominus$ 極のそれに比較して少ない。

銀電極による場合 Ag^+ 液と Ag 極とは明らかに可逆系であるから、この場合はもちろん添加剤は不要である。当量点以後急に可逆系が成立することとなり、鋭敏な終末点指示が得られる。Fig. 1 及び 3 の破線部は Cl^- 及び I^- の DST 並びに DPT 曲線であり Fig. 2 及び 4 の破線部は Cl^- 及び I^- の各単極電圧曲線である。単極電圧曲線は $\oplus$ - $\ominus$ 極共当量点での飛躍が大である。

電流規正ポーラログラフイーに於いては滴定に使用した白金電極及び銀電極により被滴定液及び Ag^+ 液のポ

Fig. 5. Potentiometric Polarograms of Ag^+ , Cl^- , Br^- and I^- by Pt-Electrode Fig. 6. Potentiometric Polarograms of Ag^+ , Cl^- , Br^- and I^- by Ag-Electrode

ーラログラムを選んで比較を行つた。即ち 0.01 N 試料ハロゲン溶液及び 0.01 N Ag^+ について行つた。Fig. 5 は H_2O_2 が添加された白金電極による場合であり、Fig. 6 は銀電極による場合である。いずれも各ハロゲン溶液は傾斜した一種の不可逆系のポーラログラムを示しており、 Ag^+ は直立した可逆系のポーラログラムを示している。なお Fig. 5 の破線部は H_2O_2 の添加されていない時の Ag^+ のポーラログラムを示していて、添加剤の有効なことがこれによつても実証されている。

本滴定法における誤差は何れの電極によるも $\pm 0.3\%$ 以内で、この種の電計的滴定法として充分好結果であつた。

本研究に際し御指導御鞭撻賜わつた京都大学高木誠司教授並びに研究に御支援下さつた柿沼三郎学長に深謝する。

実 験 の 部

試薬, 添加剤 試料及び Ag^+ 定規液は何れも 0.1 N ($F=1.000$) を調製実験に供した。添加剤は約 30% H_2O_2 の 0.6 cc 即ち約 200 mg を一回量として用いた。この一回量の H_2O_2 中には硫酸として SO_4^{2-} が含まれ、これは 0.1 N Ag^+ にして 0.25 cc を消費することになるからこの値だけ補正を行う。

装置, 電極 装置は第1報において図示したものによる。白金電極は径 0.5 mm , 長さ 20 mm であり、銀電極は径 3 mm , 長さ 7 mm の純銀棒であり、何れも硝子管端に接着導線を付したものである。銀電極は希硝酸中で暫時処理して極面の更新を行つた。DST における加電圧は白金電極の場合は 100 mV , 銀電極の場合 50 mV である。DPT における定変流は何れの電極の場合も $4.5\text{ }\mu\text{A}$ である。なお、今回からは電圧値測定を安直かつ迅速に行うため真空管電圧計 (東亜電波製 Polymeter Model PM-20) を使用した。また飽和甘汞電極を基準電極として使用する際被滴定液との連結部に 10% KNO_3 寒天橋を用いるから、厳密にいつて対飽和甘汞電極の値を示している訳ではない。

考 察 滴定誤差を少なくするには滴定操作中に攪拌の速度を定常にすることと、また電極表面の新鮮なことが必要である。これはまた滴定曲線の再現性についても勿論必要なことである。但し銀電極の場合は毎度 HNO_3 処理を行つている中に表面積の消耗があり、幾分滴定曲線の再現性は劣るが、しかしながら毎回ほぼ同型の曲線で得られるから終末点の指示には別に支障はない。

白金電極による場合、添加剤の量の多少によりその効果が変わつて来るが、中和法におけると同様に或る量以上に加えてもその効果の変らぬことを知る。Table I は H_2O_2 の 100, 200, 300 mg を添加した場合について Cl^- の DST の比較を表わしたものである。200 mg と 300 mg とではその電流効果はそれ程変らぬといえる。

Table I

H_2O_2 (mg)	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	9.5	9.7	9.8	9.9	10.0	10.1	10.2	10.3	10.5	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0
100	3.4	3.3	3.4	3.3	3.0	3.0	2.7	1.9	1.5	0.5	2.1	2.3	4.2	7.5	9.0	10.5	12.1	14.5	15.2
200	4.0	4.0	3.8	3.9	3.6	3.3	3.0	2.5	2.0	0.8	3.1	5.2	9.5	13.2	17.1	21.0	25.7	28.2	32.1
300	4.1	4.5	4.2	4.0	3.8	3.5	//	//	1.9	0.7	3.5	6.1	8.7	15.1	20.5	23.0	27.4	29.3	34.2

μA variation by amounts of H_2O_2 at D.S.T. of Cl^-

Table II

Ag^+ cc		5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	9.5	9.7	9.8	9.9	10.0	10.1	10.2	10.3	10.5	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0
Pt Elec-trode	pH																			
	2	280	272	270	265	261	250	245	230	222	207	200	182	155	130	110	195	83	78	72
	5.5	190	192	190	195	190	192	195	198	200	202	180	152	121	90	54	37	29	25	20
Ag Elec-trode	11	85	82	80	75	69	63	59	55	49	48	48	47	45	48	49	50	49	53	51
	2	35	32	27	23	20	18	17	15	15	14	13	12	10	9	8	8	8	7	7
	5.5	140	138	135	132	129	130	145	152	180	210	182	160	142	119	100	87	64	51	40
Ag Elec-trode	11	15	14	15	15	15	14	14	13	13	13	13	14	15	16	15	15	15	16	15

mV variation by D.P.T. of Cl^- at each pH

Ag^+ cc		5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	9.5	9.7	9.8	9.9	10.0	10.1	10.2	10.3	10.5	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0
Pt Elec-trode	pH																			
	2	98	125	160	190	217	230	224	215	213	210	201	185	172	160	152	148	131	128	110
	5.7	115	143	162	182	210	254	318	231	252	265	210	183	150	110	98	75	62	53	44
Ag Elec-trode	11	48	46	43	41	35	31	26	20	13	18	7	5	3	0	-2	-4	-5	-5	-6
	2	18	17	18	22	25	28	32	35	37	40	35	29	25	21	16	13	10	7	5
	5.7	38	37	38	42	45	50	60	104	180	251	195	98	54	24	16	13	12	13	15
Ag Elec-trode	11	2	4	5	8	10	34	49	82	150	203	148	65	42	15	13	10	7	5	2

mV variation by D.P.T. of I^- at each pH

Fig. 1~6 の滴定及びポーログラフieverはいずれも中性溶液 (pH 5~6) について行つたものであるが、それ以外の液性の場合には滴定は一般に中性から離れるに従い電流または電圧の飛躍が少なくなり、滴定が不可能となる。Table II は各電極による pH 2 (HNO_3), 中性, pH 10 (NH_3) の液性における Cl^- 及び I^- の DPT を比較したものである。銀電極による I^- の場合を除いて中性以外の滴定はいずれも良好でない。なお pH 2 において銀電極を用いたが、この液性における電極の溶解は無視し得る。

大阪薬科大学