UDC 543.257 : 538.55

157. 森坂勝昭, 原田多賀子: 交流分極滴定に関する研究(第4報^{*1})

白金電極を用いての交流分極電圧滴定法における酸化還元,
硝酸銀および中和滴定について

Katsuaki Morisaka and Takako Harada: Studies on the Polarizational
Titration by the Alternating Current. IV. Derivative Polarographic
Titration on Redox, Argentometry, and Neutralimetry by the
Alternating Current with Platinum Electrodes.

(Osaka College of Pharmacy^{*2})

A.C. constant-current titration was carried out as a modification of A.C. polarization titration using platinum electrodes. Similar to the A.C. constant-voltage method reported in previous papers^{*1}, it is necessary to make the variation of polarization resistance at the electrode as large as possible in order to increase sensitivity of titration and the titration curve shows a type approximately reverse of that in the constant-voltage method. The solution resistance is neglected in the constant-current method and there is no necessity of considering polarization resistance and solution resistance at the same time, as is made in the constant-voltage method. In this sense, the A.C. constant-current method is easy, both theoretically and experimentally.

(Received February 2, 1960)

前報までに分極滴定の一法である定電圧電流滴定法(以下定電圧法と略)に交流電源を用い種々の滴定系に応用することを報告した。分極滴定の別法である定電流電圧滴定法(以下定電流法と略)にも同様に交流を用いることが考えられるが、これが可能なことにより交流分極滴定が完全に施行されたものといえる。交流を電源とする白金電極においては電極における分極抵抗と溶液抵抗とを同時に取り扱う必要があつたが、定電流法を可能とするためには単に分極抵抗の増減を可及的に大きく取り扱うのみでよい。すなわち定電流法では定電圧法に比較して電源には高圧のものを用い、これに高抵抗を通じて微小定電流を電極間に流す方法であるから、溶液抵抗についてはこれをほとんど無視することができるのである。このような見地より交流分極電圧滴定法は電極表面積その他の条件が満足されれば、分極抵抗の増減によつて分極電圧滴定曲線が得られ、しかも当量点において急変が認められて滴定目的が達せられると考える。この場合分極抵抗 R_p と分極電圧 E_p との関係は

$$E_p = \text{定電流値} \times R_p$$

で与えられる。したがつて得られる滴定曲線は定電圧法における場合と逆型である。また滴定の感度を得る条件としては、電極表面積を微小とし、無関係電解質の濃度を大とし、周波数の低いことがそれぞれ挙げられる。

電極表面積その他が分極滴定の条件を満足しない場合、すなわち電極表面積が大、無関係電解質の濃度が小、周波数が高い場合には定電圧法におけるごとく分極抵抗が消失することになるが、電導滴定が可能になることはない。これは定電流法においては溶液抵抗が本来無視されているからである。したがつてこのような滴定条件で定電流法を施行する場合には酸化還元法、硝酸銀法、中和法の区別なく滴定中始終零電圧を示すのであつて、滴定感度は得られない筈である。しかしながら、実際にはこのような滴定条件においても分極抵抗が僅かに残存するし、また電源として高い周波数で、かつ高圧であるものは得難いから(著者等の実験において用いた電源としては 1000 cps で最高 45 V であつた)、溶液抵抗も完全に無視することは不可能であり、結局いづれにしても、この滴定条件において多少の滴定感度が得られる。すなわち硝酸銀法、中和法において電導滴定に相当する滴定としての感度も僅かに得られることになる。

理想的に交流分極電圧滴定が行なわれる場合には、得られる滴定曲線は完全に直流分極電圧滴定が行なわれる場合と同じであると考えられる。そして交流分極電流滴定の場合と比較して溶液抵抗に伴う滴定の感度の劣化は

^{*1} 第3報: 本誌 80, 541(1960).

^{*2} Takaminosato, Matsubara, Osaka-fu.

僅少であるから、分極滴定としての感度は一般に秀れている。

実 験 の 部

装置、試薬定規液その他 滴定装置は Fig. 1 に示したものによつた。交流電源としては通常の 60 cps 商用電源または発振器による電源を用いたが、いずれも 45 V に高抵抗を通じて 10 μ A の定電流を得るようにした。電圧測定には真空管電圧計 (東亜電波製 PM-20 型) を用いて数 mV の交流低電圧まで好感度で測定することができた。

試料、定規液および無関係電解質などは前報までに使用したものによつた。滴定操作法および電極処理法についても前報までと同様である。

滴定条件および滴定曲線 本滴定法においては理想的には電導滴定が行なわれない筈であるから、分極滴定としての電極表面積、無関係電解質濃度および周波数の最適条件を求めればよいのであるが、前報までと同様にそれらをおのおのの変化させて、得られる滴定曲線より感度の比較検討を行なつた。Table I は滴定に用いた電極

Table I. Condition of Each Titration (constant current : 10 μ A)

	Polarizational type			Conductive type	
	Fe(CN) $_6^{4-}$ with Ce $^{4+}$	H $_2$ O $_2$ with MnO $_4^-$	S $_2$ O $_3^{2-}$ with I $-$ I $_2$, argentometry, neutralimetry		
Electrode surface	a	0.004 mm. ^{2}		a'	3.3 mm. ^{2}
Indifferent electrolyte	b N H $_2$ SO $_4$, sat. KNO $_3$	b' N H $_2$ SO $_4$, sat. K $_2$ SO $_4$	b'' sat. KNO $_3$	b'''	none
Frequency	c	60 c.p.s.		c'	1000 c.p.s.

Fig. 1. Apparatus

Fig. 2. Fe(CN) $_6^{4-}$ with Ce $^{4+}$

Fig. 3. H $_2$ O $_2$ with MnO $_4^-$

Fig. 4. S $_2$ O $_3^{2-}$ with I $-$ I $_2$

表面積, 無関係電解質濃度および周波数のそれぞれ二種のものを示す。もちろん分極滴定としての最良の感度の得られたものは滴定曲線の $a b c$ であった。

酸化還元法滴定 Fig. 2, 3, 4 に可逆系と可逆系, 不可逆系と不可逆系, 可逆系と不可逆系の各滴定曲線例を示した。定電圧法におけると同様に分極滴定として基礎的のものである。そしていずれの滴定曲線も直流分極電圧滴定のそれと相似であると云える。また電極表面積などのうちどれかが分極滴定の条件から外れると滴定の感度は下がることが認められる。なお, Fig. 4 の感度が著しく秀れているのは I^-I_2 系の電極反応性が大きいためであると考えられる。

Fig. 5. Cl^- with Ag^+ Fig. 6. I^- with Ag^+ Fig. 7. CN^- with Ag^+ Fig. 8. HCl with $NaOH$ Fig. 9. $AcOH$ with $NaOH$ Fig. 10. H_3PO_4 with $NaOH$

硝酸銀滴定, 中和滴定 Fig. 5, 6, 7 は硝酸銀法の場合, Fig. 8, 9, 10 は中和法の場合のそれぞれ分極滴定および電導度性滴定曲線を示している. 分極滴定における感度は充分であつて, 直流分極法で用いたような H_2O_2 などの添加の必要はない. 電導度性滴定の感度が幾分得られているのは分極抵抗の残存と溶液抵抗が完全に無視し得ないためであるとみなす. なお, ハロゲンイオンの混合物の硝酸銀法による分別沈殿滴定も本滴定法で可能であつた.

攪拌条件および交流波型の影響 本滴定法は交流分極滴定の一種であるから定電圧法の場合と同様に滴定溶液の攪拌の速度の影響は受けない. また交流波型も通常正弦波をく型波に代えても結果は同様であつた.

考 察

直流分極滴定において定電圧法と定電流法の滴定感度を比較する場合に一般に定電流法の方が秀れた結果が示された. 交流分極滴定においても同様結果であることが示された. また交流分極滴定としては定電圧法では交流特有の溶液抵抗に基づく電導度の影響が避けられないが, 定電流法では大きな影響でないから本滴定法の方が交流分極滴定として純粋であるともいえる.

また操作上において, 交流定電圧法では電極表面積のやや大きなものを使用する場合に内部抵抗の変化があり, これに伴う加電圧値の変動があるからその調整の必要があつたが, 本滴定法では定電流値の変動はないからこの点において安直である.

本滴定法における滴定例と精度を Table II に示した.

Table II. Accuracy (polarizational type)

Redoxmetry	(%)	Neutralimetry	(%)
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ with Ce^{4+}	0.1	HCl , H_2SO_4 with NaOH	0.3
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ with MnO_4^-	0.2	AcOH	0.4
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ with $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0.2	H_3PO_4 at No. 1 end point	0.8
H_2O_2 with MnO_4^-	0.5	at No. 2 end point	0.5
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ with I^- - I_2	0.05	Benzoic acid	0.5
Argentometry		Salicylic acid	0.5
Cl^- , Br^- , CNS^-	0.2	Picric acid	0.4
I^-	0.05	NH_3 with HCl	0.5
CN^- at No. 1 end point	0.5	Na_2CO_3	0.5
at No. 2 end point	0.3		
Halogen ion mix. ($\text{Cl}^-:\text{Br}^-:\text{I}^-=5:3:2$)			
Cl^-	0.5		
Br^-	1.5		
I^-	0.3		

本実験に際し御指導を賜つた京都大学 宇野豊三教授に謹謝します. また御激励賜つた元京都大学教授 石黒武雄博士に深謝するとともに御激励と御支援を戴いた 柿沼三郎学長に深謝します. また実験に際して有益な御助言をいただいた 榎 健寿博士に感謝するとともに実験に協力された 大柴恵一君に感謝致します.

大阪薬科大学