



## 塩素イオンの銀滴定における緩衝液の適用

著者	林 貞雄
雑誌名	紀要
巻	23
ページ	25-28
発行年	1969-01
URL	<a href="http://id.nii.ac.jp/1118/00000943/">http://id.nii.ac.jp/1118/00000943/</a>



# 塩素イオンの銀滴定における緩衝液の適用

林 貞 雄

## 1 緒 言

硝酸銀による塩素イオンの沈殿滴定法で、指示薬としてクロム酸カリウムを使用するMohr法は、pH6.5~10.5でおこなわれることが条件になっている。そして滴定溶液が酸性の場合には、ホウ砂、炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムなどで中和し、またアルカリ性の場合には、硝酸、硫酸などで中和して、滴定に供している。

このように Mohr 法を、中性溶液以外の液に利用した<sup>1), 2)</sup>研究もあるが、著者は安価で入手しやすいホウ酸とホウ砂による緩衝液を、指示薬のクロム酸カリウムと混合しておき、それを塩素イオンを含む試料に、加えることで、酸性およびアルカリ性の、いずれの液でも、好結果を得ているのでここに報告する。

## 2 実験および考察

### 2-1 機器および試薬

pH 計 日立・堀場製 H 型

光電比色計 平間製 II B 型

塩化ナトリウム 通産省工業品検査所、検定標準試薬 含量 99.99% を磁製ルツボで約 500°C で乾燥して用いた。0.01N と 0.1N 溶液とする。

硝酸銀 特級品を 110°C で、2hr 乾燥し 0.01N と 0.1N 溶液とした。

クロム酸カリウム 1 級品を水とアルコールから再結晶し、105°C で乾燥した。

ホウ酸 特級品をそのまま用いた。

ホウ酸ナトリウム (ホウ砂とよぶことにする) 特級品をそのまま用いた。

### 2-2 緩衝液の調製

Palitzsch 氏緩衝液を次のように改良した。すなわち、0.2M ホウ酸に加えてある NaCl を除き、また 0.05M ホウ砂の濃度を、0.1M とした。

0.2M ホウ酸 ( $H_3BO_3$  12.4g/l) 1 容と 0.1M ホウ砂 ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  38.1g/l) 1 容とを混合して緩衝液とする。その pH は pH 計にて測定すると、約 8.7 を示し、更に 10 倍に希めた液の pH も約 8.6 を示した。

この両液の混合比を変えると、pH5.3~9.2 の間の緩衝

液が得られるが、Mohr 法の適用範囲の pH6.5~10.5 のほぼ中間で、7 より大きい pH 値の 8.5 前後とした。

### 2-3 メタホウ酸について

表 1

	0.02N AgNO <sub>3</sub> ml	0.2N AgNO <sub>3</sub> ml
緩衝液 10ml	沈殿しない	0.4 以上で白色沈殿
蒸留水 10ml + 0.2M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 1ml	2 滴で褐色沈殿	1 滴で褐色沈殿
緩衝液 10ml + 0.2M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 1ml	2 滴で褐色沈殿	1 滴で褐色沈殿

表 1 の緩衝液に AgNO<sub>3</sub> を滴下してみると、0.02N では沈殿しないが、0.2N では、1 滴加えるたびに、白色の AgBO<sub>2</sub> が沈殿するも、攪拌により消失し、約 0.4ml 加えると沈殿は消えなくなった。これは BO<sub>2</sub><sup>-</sup> に対して AgNO<sub>3</sub> の濃度が増すと沈殿すると考えられる。また K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> とは、緩衝液のあるなしに関係なく、AgNO<sub>3</sub> にて赤褐色の Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> が沈殿していることは、Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> が AgBO<sub>2</sub> より先に沈殿することを示している。ゆえに、緩衝液は銀滴定を妨害しない。

### 2-4 クロム酸カリウム

指示薬である K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の最終濃度は理論的に 0.02M とされ、うすくして終点を見やすくした場合の誤差も計算されているが、実際に 0.01N AgNO<sub>3</sub> の場合を表 2 に、0.1N の場合を表 3 に、記す。( ) 内は最終濃度。

表 2

0.01N NaCl 10.44ml	+0.1M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 1ml (0.005M)	+0.2M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 1ml (0.01M)	+0.4M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 1ml (0.02M)
0.01N AgNO <sub>3</sub> 滴下 ml	10.59	10.59	10.60

表 3

0.1N NaCl 10.44ml	+0.1M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 1ml (0.005M)	+0.2M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 1ml (0.01M)	+0.4M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 1ml (0.02M)
0.1N AgNO <sub>3</sub> 滴下 ml	10.45	10.45	10.43

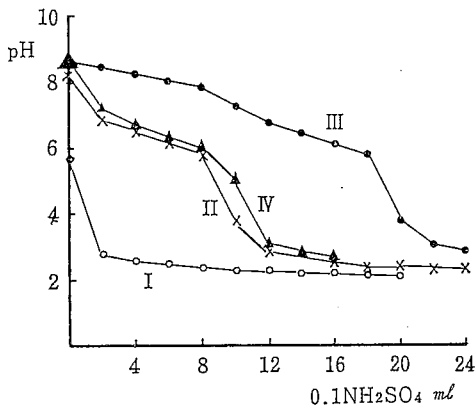
すなわち 0.005M まで、CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> をうすくしても AgNO<sub>3</sub>

の ml にその違いが現われてこないで、 $0.1\text{MK}_2\text{CrO}_4$  ( $19.4\text{g/l}$ ) の  $1\text{ml}$  を試料  $10\text{ml}$  に添加することにする。そして便宜上、前記の緩衝液  $100\text{ml}$  に  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  の結晶  $1.9\text{g}$  を溶かし込んで、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  として  $0.1\text{M}$  になるようにした。これを今後  $0.1\text{M}$  クロム酸緩衝液と呼ぶことにする。

### 2-5 クロム酸緩衝液の耐酸性

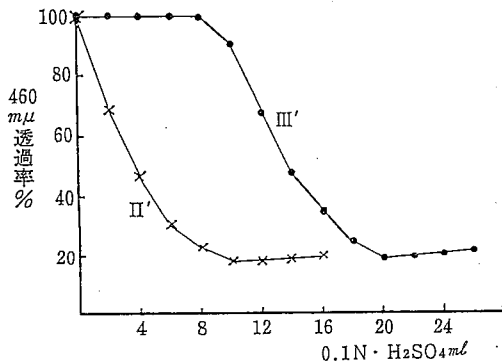
$0.1\text{M}$  クロム酸緩衝液の  $10\text{ml}$  を蒸留水  $100\text{ml}$  に加え、

図1  $\text{H}_2\text{SO}_4$  添加による pH の減少



- I ..... 蒸留水  $110\text{ml}$
- II .....  $0.1\text{MK}_2\text{CrO}_4$   $10\text{ml}$  + 蒸留水  $100\text{ml}$
- III .....  $0.1\text{M}$  クロム酸緩衝液  $10\text{ml}$  + 蒸留水  $100\text{ml}$
- IV .....  $1\text{M}$  クロム酸緩衝液  $1\text{ml}$  + 蒸留水  $110\text{ml}$

図2  $\text{H}_2\text{SO}_4$  添加による  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  の生成



- II' ..... 図1の曲線IIの透過率
- III' ..... 図1の曲線IIIの透過率

ガラス電極を入れ、スターラーで攪拌しながら、 $0.1\text{N}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  を滴下し、その時の pH を記録した。比較のために、 $0.1\text{MK}_2\text{CrO}_4$  と蒸留水、更に  $1\text{M}$  クロム酸緩衝液を  $1\text{ml}$  用いた場合についても検討して、図1に示す。

この場合  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の滴下と共に pH が下り、黄色の  $\text{CrO}_4^{2-}$  が、橙色の  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  に、徐々に変化してゆくの、pH の測定と共に、溶液の一部を  $10\text{mm}$  セルにとり、 $460\text{m}\mu$  の透過率を光電比色計で測定したのが、図2である。

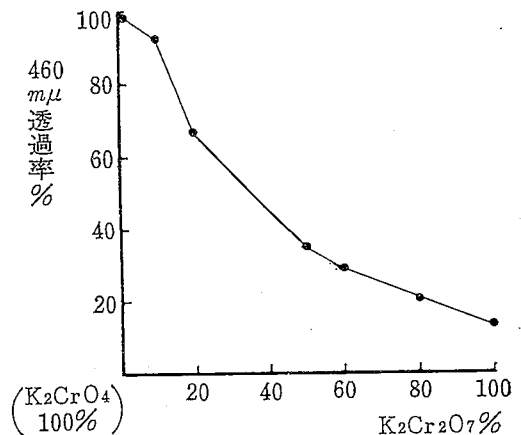
なお参考のために、 $2\text{K}_2\text{CrO}_4 \xrightarrow{\text{酸性}} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  なることから、 $0.1\text{MK}_2\text{CrO}_4$   $10\text{ml}$  に蒸留水  $100\text{ml}$  を加えたものと、 $0.05\text{MK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $10\text{ml}$  に蒸留水  $100\text{ml}$  を加えたものを、図3の如く、一定の割合に混合して、 $460\text{m}\mu$  の透過率を調べたのが図3である。

図1のII曲線から、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  は加水分解によるアルカリ性のために、僅かの酸の添加には耐えられる(例えば  $2\text{ml}$  の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  では pH6.9 になる)が、図2のII'曲線で、 $2\text{ml}$  の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  では69%の透過率を示し、図3から  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  の約20%が  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  に変化したことが解る。

つまり、僅かの酸の添加で  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ができ、それだけ  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  の濃度が減少することを示している。ところが、クロム酸緩衝液は、酸の添加による pH の低下が、ゆるやかで、それだけ緩衝能の大きいことと、 $\text{H}_2\text{SO}_4$   $8\text{ml}$  で pH が8まで下っても、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  の生成が認められない。

また  $1\text{M}$  クロム酸緩衝液を約  $\frac{1}{100}$  にうすめたものは、緩衝能が小さく、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  単独の場合と、同じような、曲線IVを示した。

図3  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  と透過率の関係

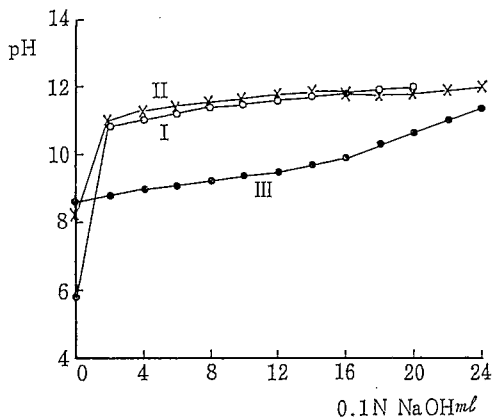


2-6 クロム酸緩衝液の耐アルカリ性

前記2-5と同じく操作して、0.1N NaOHの滴下量によるpHの変化を調べたのが図4である。

これによると、蒸留水や、 $K_2CrO_4$ は緩衝能がないため、僅かのNaOHの添加によって、急激にpHが上昇しているがクロム酸緩衝液では、徐々に上昇してゆき、緩衝能の大きいことが解る。

図4 NaOH添加によるpHの増加



- I .....蒸留水110ml
- II .....0.1MK<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>10ml + 蒸留水100ml
- III .....0.1Mクロム酸緩衝液10ml + 蒸留水100ml

2-7 滴定値について

0.1N NaCl および 0.1N NaCl を含む 0.005NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸性液, 更に 0.1N NaCl を含む 0.005N NaOH アルカリ性液の各 10ml に, 0.1MK<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> および 0.1M クロム酸緩衝液の各 1ml を加えたものを, 0.1N AgNO<sub>3</sub> で滴定したmlを表4に示す。( )内のpHは、終点に達した時のpHを参考までに測ってみたものである。

表4

		0.1N NaCl 10.44ml		
		中性 (6.1)	酸性 (2.9)	アルカリ性 (10.9)
0.1N AgNO <sub>3</sub> 滴下ml	0.1M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	10.45(7.6)	10.43(6.2)	10.57(10.3) 終点不明瞭
	0.1M クロム酸緩衝液	10.44(8.6)	10.44(8.2)	10.42(8.8)

0.01N NaCl の中性液, 酸性液, アルカリ性液を前記同様につくり, 0.01N AgNO<sub>3</sub> で滴定した結果を表5に示す。

アルカリ性では, AgNO<sub>3</sub> が Ag<sub>2</sub>O となって沈殿してしまうため, 終点がはっきりせず, AgNO<sub>3</sub> のmlが多

なっているが, クロム酸緩衝液では, 滴定可能なpHを保ち滴定できることを示している。また酸性では, いずれも差がなかったが, 表6で H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸性濃度を2倍の0.01Nとした時には, Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の沈殿が酸に溶けるため, AgNO<sub>3</sub> のmlが多くなった。

表5

		0.01N NaCl 10.44ml		
		中性 (6.0)	酸性 (3.0)	アルカリ性 (11.0)
0.01N AgNO <sub>3</sub> 滴下量 ml	0.1M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	10.49(7.8)	10.49(6.4)	11.10(10.5) 終点不明瞭
	0.1M クロム酸緩衝液	10.51(8.7)	10.52(8.3)	10.50(9.0)

表6

		0.1N NaCl 10.44ml 酸性(2.2)	0.01N NaCl 10.44ml 酸性(2.4)
		0.1M K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 1ml	0.1N AgNO <sub>3</sub> ml 10.54(3.6)
0.1M クロム酸緩衝液 1ml		10.42(7.0)	10.48(7.1)

3 結語

以上の実験は, 室温で行ったもので, 0.2M ほう酸と 0.1M ほう砂の等容を混合して得られる緩衝液に,  $K_2CrO_4$  の結晶を溶かしたもの ( $K_2CrO_4$  の濃度は, 滴定に必要な濃度に決める) を, 指示薬として用いる限りでは, Mohr 法の欠点であった酸性, アルカリ性のいずれの液でも苦慮することなく, pH 8.6 前後で, 塩素イオンの銀滴定ができる。しかも 0.2M ほう酸と 0.1M ほう砂の混合容積のmlが概略であっても, pHには殆んど影響しないので, 試薬の調製が容易である。また AgNO<sub>3</sub> の濃度が濃い場合には, AgBO<sub>2</sub> の白色沈殿が生じることもあるが, Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> より溶解度が大きく, 滴定を妨害しない。更に  $K_2CrO_4$  も自身のアルカリ性のために, 酸に対しては, 中和の役目を果たすが同時に  $Cr_2O_7^{2-}$  を生じ, 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の約 8ml で透過率23%程になり,  $K_2Cr_2O_7$  が約70%も生成しているが, クロム酸緩衝液では, 同じ 8ml の 0.1NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> でも,  $K_2CrO_4$  の  $K_2Cr_2O_7$  に変化するのが見られない利点がある。以上のほか緩衝液になる性質のあるものについて調べたところでは, フタル酸水素カリウムと水酸化ナトリウムがよいが, NaOH のmlの多少により, pHの変動が大きい難点がある。またアンモニア, エタノールアミン, ヘキサメチレンテトラミン, トリエタノールアミンなどでは, AgCl が溶ける傾向にあり, 炭酸塩やリン酸塩では, それらの銀の沈殿を生じるので, 実用にならなかった。

おわりにあたり、有益な御助言を頂いた本学の羽田正義教授、倉田三郎兵衛助教授、坂口厚義助教授に深く謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 秋山知行, 木下淑子; 京都薬大誌 8, 56 (1960)
- 2) Doughty; J. Am. Chem. Soc. 46, 2707 (1924)
- 3) 吉村寿人; pHの理論と測定法 227 (1954) 丸善
- 4) 高木誠司訳; コルツフ容量分析の理論 115 (1949) 共立出版
- 5) Tredwell & Hall; Analytical chemistry I, 376(1937) John Wiley & Sons
- 6) 高木誠司; 定量分析の実験と計算II 230 (1949) 共立出版