

技術メモ

ペン記録電位滴定装置

菊池 眞一・坂口 喜堅

電位差滴定が分析化学の上で主要な位置を占めていることはいまさら新めて申しあげる必要はないと思う。しかし電位差滴定がなかなか採用されがたいのは電位差を測定するポテンシオメーターの操作のわずらはしさが第一の原因だと思われる。これを解決して便利にできるようにするのが本装置¹⁾の目的である。

ここで電位差滴定装置としたのは、電位差滴定は構成した電池の電位差の變化に注目して行くのに対して、電位差滴定は標準電極（たとえば飽和 KCl 甘汞電極）に対する變化を計算容易な條件（たとえば滴定液のために容積の増大することを極力ふせぎ、温度が既知で一定である必要があり、また前後のデータと比較するから再現性がよく電極の状態に注意が必要になる）のもとでの電位差滴定という意味であらう。

これを自動的に行うには次のことを考えねばならない。

- 第 1, 自動的に滴定液を滴下するビューレット。
- 第 2, 標準電極に対する電位差を滴定とともに刻々記録して行く装置。
- 第 3, その他の附屬物,¹⁾たとえば電気絶縁性のよい恒温槽, 滴定するビーカーの攪拌器, 適当な甘汞電極, 寒天橋, 電極など。

以上のことが総合的に完成してはじめて電位差滴定曲線が書け、電位の値からイオンの種類, 變曲点までの滴定容積から濃度を知らう。電位の値のみからでもイオンの種類が既知ならば濃度がわかる。また溶解度積, 自由エネルギー變化などが計算できるが今回は紙數に制限があるので主として装置について以下にのべて見たいと思う。

筆者等は本装置を用いて有機化合物の銀鹽, 或は有機化合物の還元性を研究する手段として硝酸銀を滴定液とする銀電位滴定を行つている。別にこれだけにかぎつたわけではないが二, 三銀電位滴定に便利なように設計してある。

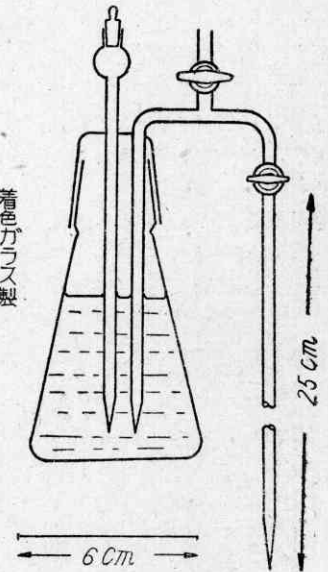
(1) 自動ビューレット 滴定液の滴下速度 dV/dT , V は滴下液の容積, T は時間, が一定なのもつとも合法的である。通常のマイクロビューレット, 通常のビューレットでは液の head の變化で滴下速度が異なる。すると記録紙の繰出速度との同調のための特別な機構が必要になり信頼性にとぼしくなる。記録装置の記録紙の繰出速度は一定（數段には變えられる）方式のものが多いから等速滴下ビューレットが入りて、マリオート式²⁾, 同期電動機と注射器を組合せた方式¹⁾, 手動式の三方式を採用した。おのおのについて簡単に説明すると

i) マリオート式²⁾ マリオットのフラスコの原理で一定速度を得るのであるがマイクロ滴下 (0.05 cc/15

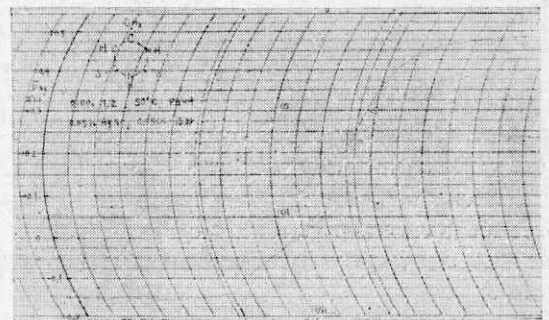
秒) には適しない。普通の電位差滴定 (滴定液と被滴定液との容積比が 1 に近い) には用い得るが一定のガラス管の径のために各種の一定速度を再現させることが困難である。液の粘性がきくので温度の影響が大きい容易に安價にできる。圖面は第 1 圖にしめしてある。

ii) 同期電動機と注射器式¹⁾ は現在もつともすぐれたものといえる。齒車の切かえで再現性をもつて速度變換ができ、回轉數測定器にて滴下容積が正確にわかり、マイクロでも通常のもも注射器の容量とノズルの徑次第で變えられる。本機は目下試作中で次の機会に發表する。

iii) 手動式 これが多いことが多いが數が多くなると非常にわずらはしくなる。なお間歇的に加えたのでは滴定曲線に階段ができて不足なものになる。た

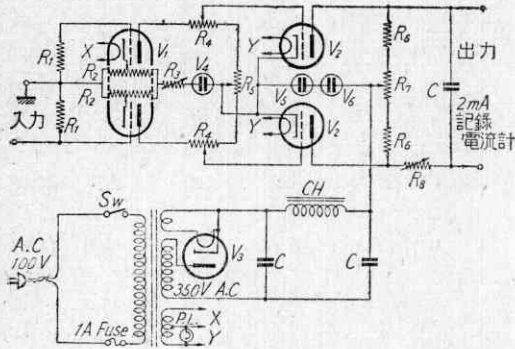


第 1 圖 定流速ビューレット
だし有機化合物の滴定の多くは 0.05 cc/15 秒の割に入れてもほとんど目立たない。これは平衡に達する速度が遅いからである。ii) の便法として現在行つており第 2 圖はこの方法で行つた滴定曲線の一例である。



→ 化合モル比
第 2 圖 記録計の Chart (小西六試料 z 51)

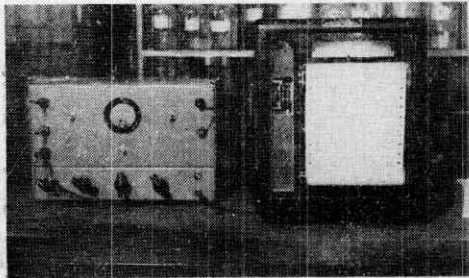
(2) 電位差記録装置 記録装置には自記ポテンシオメーター式と直流増幅記録電流計式とあり、筆者等のは後者で配線圖は第 3 圖のようなものである。計器は横河



第3圖 直流電圧電力増幅器配線圖

- | | | |
|-----------------------------|------------------------|---------------------------|
| V ₁ ……6 SL 7 GT | R ₁ ……3 MΩ | R ₇ ……2kΩバリオーム |
| V ₂ ……UY 76 | R ₂ ……100 Ω | バリオーム |
| V ₃ ……KX80 HK | R ₃ ……600 Ω | バリオーム |
| V ₄ ……VRA 60/80 | R ₄ ……50 kΩ | バリオーム |
| V ₅ ……VRB 135/60 | R ₅ ……20 kΩ | バリオーム |
| V ₆ ……VRA 140/50 | R ₆ ……10 kΩ | |
| | | C……4μFオイル |
| | | CH……30 H 80 mA |
| | | P.L.……8 V |

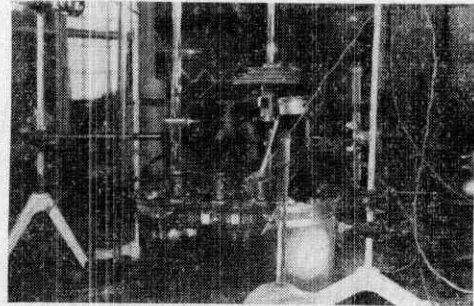
電機の特 2 型 2 mA 記録電流計で零點位置が中央を中點として廣く變えられるように設計してある。目盛は水素電極に対して +0.55 V ~ -0.20 V の範圍で（もちろん變更は増幅器の方でできる）全日盛を振らせる最小電壓は 400 mV である。入力抵抗 3 mΩ, 鐵共振安定器を通して 1~2 時間で ±0.01 V に相當する零點變動があ



第4圖 増幅器と記録計第圖測定装置

る。増幅器のくわしいことは別の機會にゆずる。この増幅器と記録電流計の寫眞を第4圖にあげた。

(3) 附屬裝置 恒溫槽はガラス水槽に流動パラフィン⁴⁾を入れバイメタル調節器を用い電球で熱する構造をもち絶縁度高く銀電位滴定の 50°C ではとくに水の恒溫槽より數等すぐれている。ピーカーの攪拌裝置は玩具のモーター (4~20 V) よりフレキシブルシャフトをへてガラス攪拌棒を回轉させるようにしてある。この部分の寫眞を第5圖にしめた。



第5圖 滴定裝置

以上でガラス電極をのぞいた銀電極, 白金電極, アンチモン電極などを用いる電位滴定ができ, アルコールなどが相當量入ついても問題はない。本装置により平衡電位に達するのに時間のかゝる滴定などポテンシオメーターなどの不連續測定では發見できがたい研究ができる。迅速かつ流れ作業でやるには電極清淨法, 甘汞電極⁵⁾, 寒天橋などの充分な用意が必要となる。

文 献

- 1) J. J. Lingane; Anal. Chem. 20 285~292, 797 (1948)
- 2) J. K. Taylor and E. E. Molins; Anal. Chem. 21, 1576~7 (1949)
- 3) R. H. Munch; Ind. Eng. Chem. 42 61A~62 A (1950)
- 4) 下里鏡次, 浦幸三郎, 化學の領域 3 No. 9 424 (1949)
- 5) G. J. Hills and D. J. G. Ives; Nature 165 530 (1950)

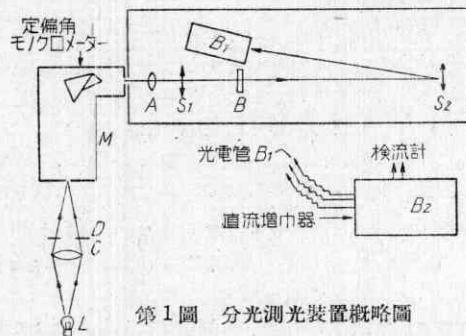
分光測光裝置の試作

澤 木 司・佐 藤 俊 夫

われわれは主として干渉薄膜の反射率, 透過率を測る目的から直流増幅回路を用いた可視領域の分光測光裝置を試作した。ほとんどあり合せのものばかりを使ったが一應使用し得るものができたので, これから装置を作ろうという方の参考迄にわれわれの實際のデータについて述べる。

全體の裝置は第1圖に示すように, 光源電球 L からの光を集光レンズ C を通してモノクロメーター M に入れ, M から出た光を最後に金屬箱 B₁ 内の光電管にあてその光電流を直流増幅して檢流計で讀む。透過率の測定にはスライド S₂ 上にアルミニウム表面鏡を固定して試料をスライド S₁ 上に乗せて光路に出し入れしそ

のときの檢流計のフレの比を計算する。反射率の測定に



第1圖 分光測光裝置概略圖