

原 報

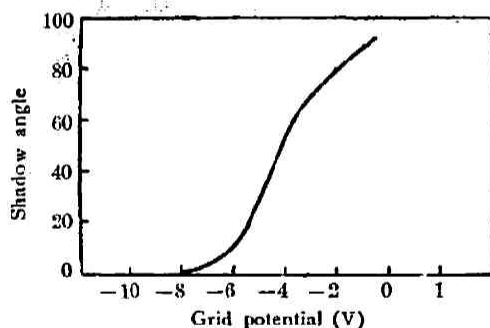
電子線真空管を指示器とする電位滴定装置の
試作と其の性能石 橋 雅 義
原 田 保 男

要 約

1. 電子線真空管を反応終結點指示器とする真空管電位滴定装置を試作した。
2. 本装置を酸化還元滴定、中和滴定、沈澱滴定、錯イオン形成滴定等の代表的滴定に用ひ、何れも滴定すべき結果の得られる事を知った。

I. 緒 論

電子線真空管は一般に Magic eye と稱せられるもので、ラヂオの同調點の指示器として廣く用ひられて居るものであり、又電氣工學方面に於ては真空管電壓計やブリツヂの平衡指示器



第 1 圖

等に便利に利用されて居るものである。即ち此のものは三極真空管と陰極線管を巧に組合せたもので、グリッドに掛る電壓に比例してターゲットの螢光の面積が變化する様にしたものである。此の際の陰影の角度とグリッド電壓の関係は第1圖の如くである。即第1圖は R. C. A. 6E5 に就て測定せるもので規格通りの條件にて動作せしめた場合である。

顧つて考ふるに一般に電位滴定に際しては

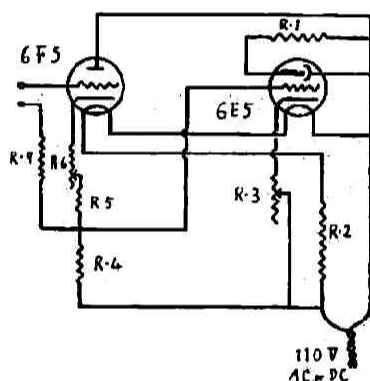
其の反應終結點に於ては、此の中に挿入せる電極の電位は著しい變化をなすものであるから、此の電位の急變點を電子線真空管にて捕へる事が出来れば、一々滴定曲線を描く事なく電位滴定を遂行する事が可能に成る譯である。かゝる見地より行はれた實驗結果¹⁾が最近報告せられたので著者等は本装置を種々検討し、現在我國にて入手可能なる資材により前記装置中の二三の部分を改良し、之を種々の電位滴定に應用して好結果を得たので以下之に就て報告する。

II. 指示器回路

Serfass 氏の前記報文中の回路は第2圖に示す。即本回路に於ては増幅球としては高増幅率

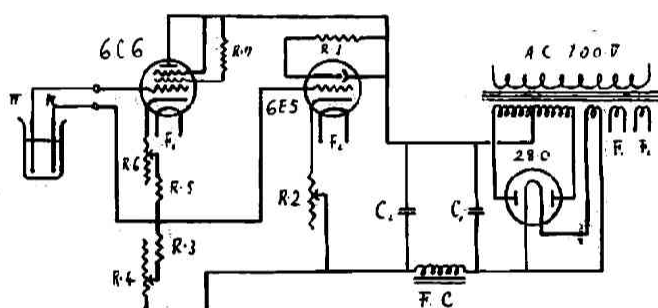
1) E. J. Serfass, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12, 536 (1940).

を有する三極真空管 6F5 を用ひ、指示器としては 6E5 を使用して居る。而してプレート電圧としては 100 V の交流又は直流を共働使用し、線條電流は 100 V の交流又は直流を R・2 なる抵抗にて落して使用して居る。かかる回路は交直流何れの電源にも直ちに用ふる事が可能であり其點便利ではあるが一方に次の如き不便が存在する。即ち真空管のプレート電圧を其の正規の電圧より遙に低い状態で働かせしめる爲其の能率が低下する事。又此の爲に指示管 6E5 の螢光は非常に弱くなり、陰影部の角度の變化が不明瞭に成る事。又増幅球としては線條電壓、電流が等しく且つプレート電壓が 100 V で働作する様なものを選ぶ必要がある事。又プレートに交流電壓を掛ける時は増幅球には無視出来ない程度のグリッド電流が流れる爲め、之が滴定槽中を通り電極電位を不安定にする不便のある事。Serfass 氏は之を防ぐ爲め兩極間に直列に高抵抗 R・7 を入れて居るのであるが、かくする事により本器の感度は著しく低下する。



四路定數

R.1=500 K	R.5=1 K
R.2=350 K	R.6=5 K
R.3=25 K	R.7=25 K
R.4=25 K	



回路定數

R·1=1 Meg	R·6=5 K
R·2=100 K	R·7=1 Meg
R·3=25 K	C ₁ =C ₂ =4μF
R·4=50 K	F. C.=20 H.
R·5=1 K	

以上の如き缺點を除去する爲め著者等は第3圖の如く其の回路を變更した。即プレート電壓としては整流管 80 で整流した直流 250 V を掛け其他真空管は總て其の正規の状態で作せしめ、増幅管としては5極管 6C6 を使用した。尚抵抗 R・7 は之を除き負荷抵抗 R・4 は 75 K Ω の可變とし指示器回路の感度の範圍を擴大した。尚 R・3 は 100 K Ω の可變抵抗とし、線條電流は電源より變壓器により適當に落して各真空管に加へる。

尚指示真空管として 6E5 の代りに 6G5 を用いた場合には感度が非常に劣り實用に成らなかつた。

III. 感 度

著者等の回路による時は $R \cdot 4$ を最大にして増幅球 6C6 のバイアス $R \cdot 6$ を半分だけ入れ

た場合に30ミリボルトの入力電圧により6E5真空管のターゲットの陰影部は完全に動作する。又 R_3+R_4 を25 K Ω とし R_6 の抵抗を全部入れて感度を落すときには AB 端子に加へるべき電圧は約450ミリボルトを要する。一般に電位滴定の際に於ける當量點の電位の變化は100~800ミリボルト位であるから上記の如き感度範囲は充分其の目的に適する。

尙本器の感度は AB 端子に加はつて居た最初の電位差によりても幾分影響を受けるのであるが、實測の結果は第1表の如くで通常の電位滴定に起り得る程度の電圧では無視し得るのである。

第 1 表

感 度 \ 初 電 位	0 M.V.	250 M.V.	500 M.V.	1000 M.V.
60	200	230	260	280
50	170	210	220	260
40	170	170	200	220

第1表に於て感度と言ふのは増幅球 6C6 のバイアスに附けたダイヤルの目盛りで數の多い程バイアスも増すのである。

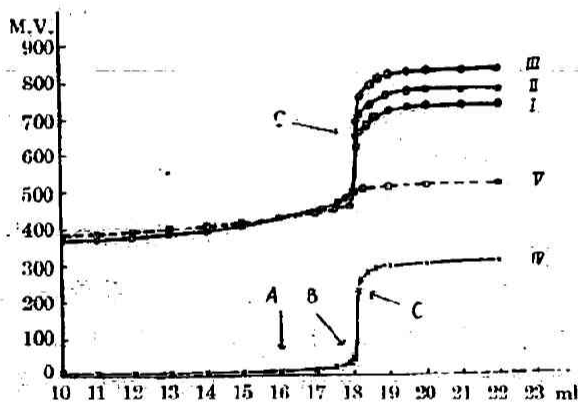
IV. 實地への應用

通常容量分析に用ひられる反應は中和反應、酸化還元反應、沈澱反應であり、稀に錯イオン形成反應が使用せられて居る。而して之等の反應に於ては溶液中に適當なる一對の電極を挿入する事により其の當量點に於て兩極間に著しい電位の急變が生ずるものである。一般の電位滴定法に於ては之等滴定各階段の電位差をグラフに描き其の曲線より當量點を知るのであるが、かゝる際に電子線真空管を指示器として用ふれば、其の感度及び陰影の角度を適當に調整して置けば電位の急變點に於ては指示器の陰影の角度も亦急激なる變化をするから滴定曲線を描く事なく直ちに其の當量點を知る事が出来る譯である。斯る意味に於て本器は容量分析の際に於ける一種の萬能指示薬とも稱し得べきものである。而して其の際感度及び操作を適當に工夫する事により、現在適當なる指示薬が無く滴定不可能なる如き反應をも亦容量分析に掛ける事を可能と成し得るものである。

次に本器を使用して滴定を行ふ際に注意すべき點に就て二三述べる。先づ第一に注意すべき事は電位滴定を行ふに際して如何なる電極の對を選ぶべきかと言ふ事である。例へば $\frac{N}{10}$ NaOH—HCl の滴定に於て 甘汞—H₂ の對に於ては當量點に於ける電位の變化は約400ミリボルトであり甘汞—Pt の對に於ては約300ミリボルト、更に Pt—W の對に於ては約50ミリボルトにして且つ電位の飛躍の状態もそれぞれ異つて居る。而してかゝる場合には甘汞—H₂ の對を用ふべきは勿論である。但しかゝる滴定の種類と電極の對の關係に就ては系統的な研究は未充分でない。此の種の研究は本器を使用する場合のみに限らず一般の電位滴定の際に取

つても重要な事實である。尙當量點に於ける電位の飛躍は出来るだけ急激なるものが良い。例へば第6圖 II の曲線の如く電位の飛躍は大きくとも其の變化が徐々である様な場合には本器を使用するのに不適當である。但し斯る場合にも豫め當量點と同じ條件を有する様な溶液を調製し、之に兩極を挿入した後丁度指示器の陰影部の角度が 0° に成る様に 6E5 のバイアスを調整して置けば滴定に際し其の當量點に於ては指示器は調整時と全く同じ状態になるべきであるから假令電位の急變が無くとも正しい當量點を求める事が出来る。但し斯る傾向の特に甚しい場合即第8圖の如き時はやはり滴定曲線を求める必要があるので著者等は同様に 6E5 を指示器として、相殺法を用ひないで電位を靜電的に測定する爲に所謂スライドバック型の真空管電位差計を組立中であるが之に關しては次報に譲る。

第二に注意すべきは電極に使用する金属の純度に關するものである。一般に金属電極の單極電位差が其の中に含有せられる極微量の不純物により著しく變化を受ける事は既に良く知られて居る所であるが、本滴定の場合にも電極中の不純物は當量點に於ける電位の飛躍に可成の影響を與へる。例へば Fe^{2+} - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の滴定に於て甘汞電極に種々の純度の異なる白金を組合せて測定せる滴定曲線は第4圖の如くなる。圖に於て I の曲線は分析實驗の際、濾紙の灰化に用ふる白金線を電極とした場合であり、II の曲線は電解酸化及び還元等に使用する目的で購入せる白金板の場合にして、III の曲線は比較的純粋と考へられる線状白金を電極とした場合である。即第4圖により明なる如く白金極の純度により電位の飛躍は全く同じ條件の下で約 100 ミリボルトも異なるのである。



第4圖

第三に注意すべきは滴定の初めに於ける電位は一般に安定にして一定値を與へない様な場合があり、又時としては第5圖の如く滴定が進行すると初めの間は一度電位が下り、そこで一定を保ちつゝ當量點で又急に上昇する様な場合がある。故に斯る際に滴定液を少しも加へない前に指示器を調整すると、當量點に於ける電位の變化は初めの電位の降下しただけ減する事になるから指示器の動作が不完全となる事がある。故に斯る際には指示器の調整は 1~2 ml 滴定液を滴下せる後行ふべきである。尙今一つ電位に就て注意すべき事は極電位の平衡に達

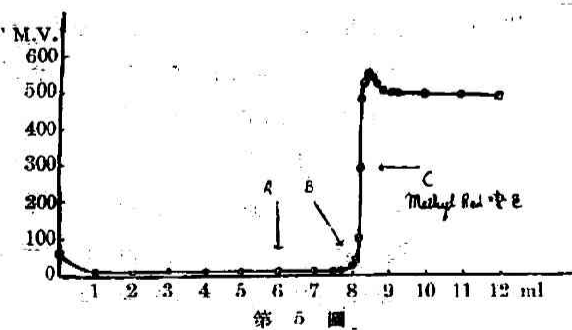
2) 實驗の結果によれば斯る際には角度の急に開く點を求めるより完全に閉ぢる點を求める方が結果が正確である。

するには通常 30~60 秒を要する事であり、殊に當量點附近に於ては電位の急變があるから此の近傍に於ては滴定は徐々に行ふ必要がある。之等の平衡に達する時間は一度變化した指示器の角度が或時間後に再び元に戻る事で大體分る。故に當量點に於ては 2~3 分放置するも最早指示器の角度が變化しない點を以て決定すべきである。

尙當量點の到來を豫知する爲には 滴定液のビュレットを丁度指示電極の上に置き 滴定液が此の極の近傍に落ちる様にする。斯くする事により當量點近傍になれば指示器の陰影部の角度は激しく動搖を初める。

(1) 酸化還元滴定 容量分析に於て應用最も廣く且つ重要なものは酸化還元滴定であるから其の例として $\text{Fe}^{II}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}^{II}-\text{Ce}^{IV}$ の滴定に就て行つた實驗結果を述べる。 $\frac{1}{100} \text{N Fe}^{II}$ を $\frac{1}{10} \text{N K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ で滴定せる場合の滴定曲線は第 4 圖に示す如くである。圖に於て IV の曲線は Pt-W 電極を用いたもので III は甘汞-Pt の場合である。此の場合には曲線の形より明なる如く Pt-W の對の方が好都合である。III, IV の曲線の形の相違は補助電極として用いた W の電位の變化に基くもので、兩者の關係は甘汞-W の對により形成される滴定曲線 V を III の曲線と重ねて之を IV の曲線と比較すれば明である。即 IV の曲線は III より V を引いた形を示して居る。

扱實際に本器を使用するには R・4, R・6 の抵抗を加減し感度を約 100 ミリボルトとし Pt を増幅球の陰極に、W をグリッドに接觸し、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 標準溶液 1 ml を豫め滴下せる後 6E5 球のバイアス R・3 を適當に加減してターゲットの陰影が將に閉ちんとする状態に調整する。斯くして陰影の角度を見ながら滴定を續ければ第 4 圖より明なる如く兩極間の電位差は殆んど變化が無い。而して當量點より約 2 ml 位前になると $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を滴下する毎に陰影の角度は

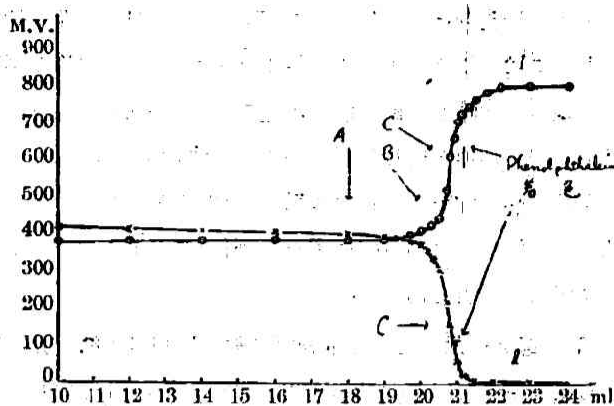


第 5 圖

激しく動搖する。圖に於ては此點を A で示す。次に更に滴定を續けて行けば當量點の 0.2~0.3 ml 前の所で陰影部の縁の部分少し不鮮明に成つて来る。此の點を B にて示す。更に滴定を續けて當量點 C に到れば兩極間の電位は急激に増加し陰影部は急に閉じる。斯して滴定は完結

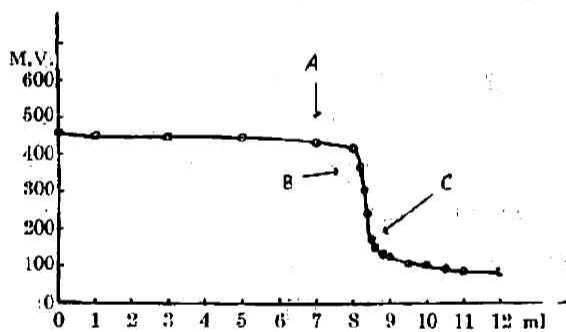
するのである。而して $\text{Fe}^{II}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の滴定に於ては適當なる内部指示薬が無いので指示器の變化と指示薬の變化を比較する事が困難であるので、著者等は Methyl Red を指示薬として $\text{Fe}^{II}-\text{Ce}^{IV}$ の滴定を行ひ同時に本器による變化と比較して見た。其の實驗結果は第 5 圖に示す如く指示薬と指示器の變化は完全に一致した。尙 $\text{Fe}^{II}-\text{KMnO}_4$ の滴定も満足に遂行する事が出来た。

(2) 中和滴定 約 $\frac{1}{100}N$ の NaOH を $\frac{N}{10}$ HCl で滴定せる場合の滴定曲線は第 6 圖の如くで曲線 I は甘汞-H₂ により II は甘汞-Pt によるものである。而して其の滴定を本器により行ふに陰影の角度の變化は Phenolphthalein の發色の 0.05 ml 前に起り、得られた結果は満足すべきものであつた。

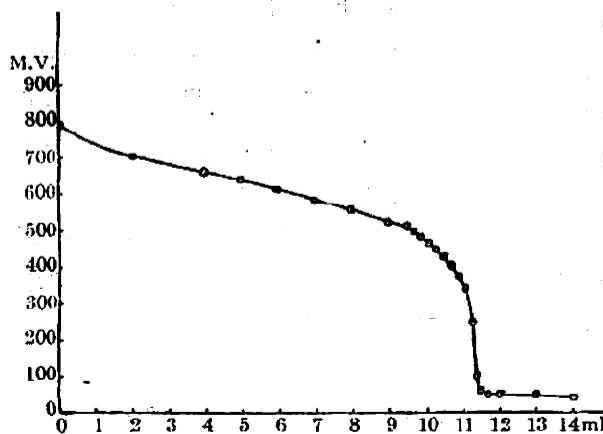


第 6 圖

(3) 沈澱滴定 $\frac{1}{100}N$ の NaCl を $\frac{1}{10}N$ の AgNO₃ で滴定せる場合の滴定曲線は第 7 圖の如くで其の滴定値は満足すべきものであつた。但し此の際電極としては甘汞-Ag の組合せを用ひた。圖によりて明なる如く此の場合には當量點に於ける電位の變化は前記諸例の如く



第 7 圖



第 8 圖

急激でない。故に前項の注意第一に述べた様な注意を要する。但し本滴定に於ては甘汞電極は直接之を滴定槽中に挿入する事は出来ないから、飽和の硝酸アンモニウムの橋により槽と連結する。此際硝酸アンモニウムの橋は硝酸アンモニウムの飽和溶液にゼラチンを溶解せしめ之れを U 字管に塞めて放冷し、更に其の兩端にはゼラチンが溶液中に溶け出すのを防ぐ爲め無アルカリ硝子の毛を塞めて使用した。又 Ag 極としては注意深く純銀を白金板上に鍍金せるものを用ひた。但し沈澱滴定の場合に於ても電極を適當に選ぶか、又は反應の種類を選べば當量點に於ける電位を急變せしむる事が常に不可能とは限らない。

(4) 錯イオン形成による滴定 約 $\frac{1}{100}N$ の KCN を $\frac{1}{10}N$ AgNO₃ で

滴定せる場合の滴定曲線は第8圖の如くで、電極としては甘汞-Agの對を用いた。此の場合には當量點に於ける電位は急變が無い爲め、本器による滴定は困難である。圖の如き曲線は本反應に於ては銀のシアン錯鹽の錯度の程度の大なる事に起因するものであらうと考へられる。

V. 結 論

以上に於て容量分析で通常行はれる中和、酸化還元、沈澱、錯イオン形成滴定の場合の代表的數例に就て本器を應用した實驗結果を述べたのであるが、之等は何れも相當満足すべき結果を示した。但し其他の個々の分析例に就ては將來研究すべき命題である。最後に本器の特徴と考へられる點を列記して結論とする。

1. 反應終結點の豫知がある爲め滴定が容易なる事。
2. 反應終結點は陰影の角度により識別せられるのであるから通常の指示薬の場合の如く必ずしも熟練を要しない事。
3. 電極を小型のものにすれば微量分析も通常の分析と變らない正確度にて遂行される事。
4. 如何なる種類の滴定の場合に於ても一元的に本器を指示器として用ふる事が出来る事。
5. 資材は全部國產品にして現在我國で入手可能なるものであり、又裝置の組立も容易且つ安價なる事。(電子線真空管 6E5 は理研真空工業にて發賣せられて居る。)

本研究の費用の一部を文部省科學研究費に仰いだことを記して深厚なる謝意を表するものである。

京都帝國大學理學部化學教室

分析化學研究室

(昭和18年9月7日受理)

ON THE TRIAL CONSTRUCTION OF POTENTIOMETRIC TITRIMETER HAVING AN ELECTRON RAY VACUUM TUBE AS AN INDICATOR AND ITS USE.

By MASAYOSHI ISHIBASHI and YASUO HARADA.

(Abstract)

When the potentiometric titration is made with a pair of electrodes immersed in the solution, the potential difference between them is as a rule suddenly changed at the end point. If we then can catch this point by an electron ray vacuum tube as an indicator, the titration can be performed without writing a titration curve.

A few methods on this standpoint have already been proposed, and we have made some improvements upon them and devised a more sensible and surer apparatus. This apparatus can be applied to oxidation-reduction, neutralization, precipitation and complex ion forming titrations with satisfactory results.

The titrimeter circuit and its sensibility.

The circuit of this titrimeter is shown in Fig. 3. The maximum sensibility of this apparatus is 30 M.V. Thus if a full cathode load resistor $R \cdot 4$ is applied (total cathode load resistance is 75 K Ω) and the bias of an amplifying tube 6C6 is applied half, the eye shadow of 6E5 tube is worked fully by 30 M.V. input potential. If $R \cdot 4$ is 0 and $R \cdot 6$ is full, the required input potential is 450 M.V. to work the eye shadow fully. In the potentiometric titration, the potential change at the equivalent point is 100~800 M.V. usually and thus the sensibility range above described is quite favourable.

If the initial potential of the grid and cathode is changed, the sensibility of the apparatus is also changed, but it is rather small. This relation between the initial potential and sensibility is shown in Table 1.

The applications to actual analysis.

Oxidation-reduction titration: This titration is applied most widely in volumetric analysis. We chose $\text{Fe}^{II}-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}^{II}-\text{Ce}^{IV}$, $\text{Fe}^{II}-\text{KMnO}_4$ titrations as examples and gained suitable results. These results are shown in Fig. 4 and Fig. 5. A is the point where the shadow angle begins to wink and B is the point where the edge of the eye is diffused and C is the point where the eye is suddenly closed.

Neutralization titration: The result of NaOH-HCl titration is shown in Fig. 6.

Precipitation titration: Fig. 7 shows the result obtained in the case of NaCl-AgNO₃.

titration. In this case the potential rise of equivalent point is not very sharp and the initial setting of the eye shadow must be carefully adjusted to obtain an exact result.

Complex ion forming titration: Fig. 8 shows the result obtained in the case of KCN—AgNO₃ titration. In this case the analytical result obtained is not very precise.

Conclusion.

We have confirmed the usefulness of this apparatus in the area of actual analysis. The advantages are as follows:

- (1) There is a preindication before the end point so that the titration is easily performed.
- (2) The recognition of the end point is easy.
- (3) By this apparatus a micro analysis is performed as surely as a macro analysis only using smaller electrodes.
- (4) This apparatus is applicable in all kinds of titrations as an universal indicator.
- (5) The construction of the apparatus is easy and the price is reasonable.

*The Department of Analytical Chemistry,
Chemical Institute, Kyoto Imperial University.*

(Sep. 7, 1943)