を 10 vol % にした場合に、酢酸ビニル中に存在するフェノチアジンは 0.001% 程度まで定量可能である。

3-6 フェノチアジン-5-オキシサイドのポーラログラム

フェノチアジンは硝酸と反応してニトロ化されるとともにフェノチアジンのチオ基(S)が容易に酸化されスルフィニル基(SO)になる⁵⁾。フェノチアジンの硝酸含有メタノール溶液中でえられた -0.68V の還元波はこのスルフィニル基に基づく還元波であることが推定されるので、フェノチアジン-5-オキシサイド($\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}(\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4$) (P. A. O. と略す) を合成しポーラログラムを測定した。合成法は Pummerer らの方法⁶⁾により合成した。P. A. O. を pH 3 の McIlvaine 緩衝溶液 20 vol % を含むメタノール溶液を電解液とした場合、Fig. 3 (5) に示すごとく -0.80V 付近に半波電位を有する一段波を示した。前項の硝酸電解液と比較のため、P. A. O. を 3.5 vol % 硝酸含有メタノール溶液に加え、調製後ただちに測定したポーラログラムは、Fig. 3 (4) に示すごとく -0.69V 付近に半波電位を有する一段波を示し、フェノチアジンにてえられた第 3 波の半波電位と一致した結果をえた。

本報告の要は 1960 年 10 月、四支部合同高田大会において講演を行なった。終りに臨み本発表を許可された会社当局に感謝致します。

文 献

- 1) L. G. Overholser, J. H. Yoe : *Ind. Eng.*

Chem., Anal. Ed., 14, 646 (1942).

- 2) J. O. Cale, J. E. Field : *Ind. Eng. Chem.*, 39, 174 (1947).
- 3) J. D. Waugh, G. Harbottle, R. M. Noyes : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 636 (1946).
- 4) L. Michaelis : *Chem. Rev.*, 16, 243 (1935).
L. Michaelis, M. P. Schubert : *ibid.*, 22, 437 (1937).
- 5) K. Ringer : *Ber.*, 46, 3018 (1919).
- 6) R. Pummerer, S. Gassner : *ibid.*, 46, 2322 (1913).

☆

Polarographic determination of phenothiazine.
Shiro USAMI (Toyama Plants, Kurashiki Rayon Co., Ltd.)

Phenothiazine is used as a polymerization inhibitor of vinyl acetate. Polarographic determination of phenothiazine alone or in vinyl acetate has been investigated. Phenothiazine was treated in a methanolic solution containing 3.5% by vol. of nitric acid for 3 hours at 30°C , and the polarogram obtained by using this solution directly as an electrolyte showed a reducing wave at around -0.68V which was directly proportional to the concentration of phenothiazine. This reducing wave was of a sulfinyl ($-\text{SO}-$) group formed by the oxidation of a thio ($-\text{S}-$) group in phenothiazine, and was affected neither by a micro amount of diphenylamine present in phenothiazine nor by vinyl acetate. A simple method for the determination of micro amounts of phenothiazine in vinyl acetate was presented.

(Received Feb. 17, 1961)

ジチゾンおよび亜鉛-ジチゾン錯体を指示薬とする EDTA 滴定

原 重 雄*

ジチゾンのアルコール溶液を指示薬としてアルコール水溶液中で pH 4.5 でニッケル、カドミウム、ビスマス、インジウムを EDTA で滴定し、正確な結果が得られた。

また、亜鉛-ジチゾン錯体が銅-PAN 指示薬と同様に指示薬として用いられることから、これを指示薬としてマンガン、ランタン、セリウム (III)、トリウム、鉄 (II)、バナジウム (IV)、カルシウムをアルコール水溶液中で EDTA で滴定する際の条件を定め、これらを滴定し、十分満足できる結果を得た。

1 緒 言

ジチゾンは多くの金属イオンの定性試薬としてよく知られており、また EDTA 滴定における金属指示薬としても用いられているが、これらの場合そのほとんどが

ジチゾンを四塩化炭素あるいはクロロホルムに溶解して用いている。しかしジチゾンを水に溶解しない溶媒に溶解して用いる場合、滴定溶液中で常に二層に分離し、十分振りまぜないと反応が完全に行なわれにくく、そのため往々にして誤差の原因となる欠点がある。

一方、ジチゾンはエチルアルコールにもまた溶解し、

* 大阪工業技術試験所：池田市才田町

金、銀、鉛、亜鉛などと反応して明瞭な赤色を形成する。そこで Vännien, Ringbom らは 40~50% エチルアルコール溶液中のアルミニウムの定量を亜鉛による逆滴定で行ない²⁾、著者もまたこの指示薬を用いてケイ酸塩中の亜鉛、鉛の定量について行なった³⁾。

ところがこの ジチゾン-アルコール溶液はさらに ビスマス、カドミウム、ニッケルなどと反応して鋭敏な赤色を呈することから、これらの金属の指示薬としても用いられることが考えられ、これらについて種々な溶媒中での直接滴定もまたなされているが⁴⁾、pH、溶媒量についても詳しく行なわれておらず、指示薬もアセトンに溶解して用いている。またこれらの金属以外にインジウムも直接滴定が可能なることを見出したので、エチルアルコールを溶媒とし、ジチゾン-アルコール溶液を指示薬とする金属イオンの直接滴定を行なった。

さて、亜鉛-ジチゾン錯体の解離定数は 40% エチルアルコール中で $K_{ZnDz_2} = 10^{10.8}$ (Dz: ジチゾン) であり、亜鉛-EDTA 錯体の生成定数は $K_{ZnY} = 10^{16.5}$ であることから、亜鉛-ジチゾン錯体が銅-PAN 指示薬と同様な反応を示すのではないかと考えられるので、さらにこの亜鉛-ジチゾン錯体を指示薬として用いた場合について実験を進めたところ、通常ジチゾンとはなんらの呈色反応を示さないトリウム、バナジウム(IV)、鉄(II)、カルシウムおよび亜鉛-EDTA 錯体より生成定数の小さいマンガ、ランタンなども同様に呈色することを見出したので、亜鉛-ジチゾン錯体をエチルアルコール水溶液中の EDTA の直接滴定の際の指示薬として用いた場合について実験を行なった。

2 実 験

2.1 試薬および試料

ジチゾン-アルコール溶液: 試薬特級ジチゾン 0.025 g を試薬特級エチルアルコール 100 cc に溶解して用いた。

硝酸カドミウム、硫酸ニッケル、硫酸マンガン、硝酸トリウム: これらはいずれも試薬特級を水に溶解して、0.025M 溶液とし、それより一定量はかりとり、従来法による EDTA によって定量し、残部を実験に用いた。

硫酸第二鉄アンモニウム、硫酸第一セリウム: 試薬特級を少量の硫酸を含んだ水に溶解し、0.025M 溶液とし、これより一定量はかりとり、第二鉄は亜鉛アマルガムで第一鉄に還元後、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定して定量し、第一セリウムは EDTA で従来法によって定量し、残部を実験に用いた。

塩化ランタン、塩化インジウム、塩化カルシウム: 純度 99.8% 以上の酸化物および試薬特級の炭酸カルシウムを少量の塩酸に溶解し、蒸発濃縮して過剰の酸を揮発させたのち水でうすめて 0.025M 溶液とし、これより一

定量はかりとり、従来法による EDTA 滴定によって定量し、残部を実験に用いた。

硝酸ビスマス: 少量の硝酸を含んだ水にとかして 0.025M 溶液とし、これより一定量はかりとり、EDTA で従来法によって定量し、残部を実験に用いた。

亜鉛-EDTA 錯体溶液: 0.1M 硫酸亜鉛と 0.1M EDTA を当量混合して、ジチゾン-アルコール溶液を加えて、全く中和されていることを確かめて用いた。

2.2 検出限度

ジチゾンならびに 亜鉛-ジチゾン錯体を EDTA 滴定の際の金属指示薬とする場合の鋭敏度を検するため、これらの試薬と各金属イオンとの検出限度を斑点分析により定めた。

その結果は Table I に示したように、ほとんどの金属元素について 0.1 γ 以下の検出限度を有し、したがってその限界濃度も小さく、非常に鋭敏な反応といえることができる。

Table I Limit of detection

Dz indicator		Zn-Dz indicator	
Ion	Limit of detection (γ)	Ion	Limit of detection (γ)
Zn ²⁺	0.005	Mn ²⁺	0.2
Pb ²⁺	0.01	Ca ²⁺	0.01
Ni ²⁺	0.1	Fe ²⁺	0.001
Cd ²⁺	0.005	La ³⁺	0.1
Co ²⁺	0.03	V ⁴⁺	0.01
Bi ³⁺	0.1	Th ⁴⁺	0.1
In ³⁺	0.01		

2.3 ジチゾンを指示薬とする滴定

微酸性でジチゾンアルコール溶液で呈色する金属イオンは前述の検出限度表以外に銀、水銀、タリウムなどがあり、いずれも赤ないし赤橙色を示すが、これらのうち銀、水銀、コバルト、タリウムなどは EDTA との結合よりジチゾンとの結合の方が強く、したがって直接滴定によっては滴定終点の判定ができない。またコバルト以外の三元素は逆滴定によっても定量することができない。したがってこれら三元素の共存は以下の金属イオン定量にはすべて妨害する。

2.3.1 pH の影響 試料、ニッケル、カドミウム、ビスマス、インジウムの各溶液より Table II に示すようにはかりとり、液量を約 50 cc とし、pH を Table II のように調整し、これにエチルアルコール 30 cc およびジチゾン溶液 3 cc を加え、0.025M EDTA 溶液で滴定した。その結果各金属イオンについて定量可能な pH 範囲は Table II に示すようであって、この範囲内では終点はいずれも明瞭であった。

Table II Effect of pH

Sample Ion	Sample (mg)	pH	0.025M EDTA (f=0.9934) (cc)	Found (mg)	Note
Ni ²⁺	10.64	3.5			End point is not clear
"	"	4.0	7.30	10.64	Color change at the end point is from red to bluish green
"	"	4.5	7.30	10.64	
"	"	5.0	7.33	10.67	
"	"	6.0	7.33	10.67	
"	"	6.5	7.30	10.64	
"	"	7.0			End point is not clear
"	"	7.5			
Cd ²⁺	38.52	2.5	13.83	38.60	
"	"	3.5	13.83	38.60	
"	"	4.0	13.80	38.52	
"	"	5.0	13.83	38.60	
"	"	5.5	13.80	38.52	
"	"	6.5	13.80	38.52	End point is not clear
"	"	7.0			
"	"	8.0			
"	"	8.5	13.80	38.52	
"	"	9.5	13.83	38.60	
"	"	10.0	13.83	38.60	
Bi ³⁺	44.12	0.8	8.50	44.12	Color change at the end point is from red to red violet
"	"	1.5	8.50	44.12	
"	"	2.6	8.52	44.22	
"	"	3.6	8.50	44.12	Color change at the end point is from red to bluish green
"	"	4.3	8.48	44.01	
"	"	5.5	8.50	44.12	
"	"	6.0	8.52	44.22	
In ³⁺	28.21	2.0	9.80	27.95	
"	"	2.4	9.90	28.23	
"	"	3.0	9.85	28.08	
"	"	3.8	9.88	28.17	
"	"	4.5	9.90	28.23	
"	"	5.0			End point is not clear
"	"	5.7			

Table III Determination of Ni, Cd, Bi and In

Sample Ion	taken (mg)	0.025M EDTA (f=0.9934) (cc)	Found (mg)	Error (mg)
Ni ²⁺	1.06	0.75	1.09	+0.03
"	5.32	3.65	5.32	±0.00
"	10.64	7.30	10.64	±0.00
"	21.28	14.63	21.33	+0.05
Cd ²⁺	1.93	0.70	1.95	+0.02
"	9.63	3.45	9.63	±0.00
"	19.26	6.90	19.26	±0.00
"	38.52	13.83	38.61	+0.09
Bi ³⁺	4.41	0.85	4.41	±0.00
"	22.06	4.27	22.16	+0.10
"	44.12	8.50	44.12	±0.00
"	88.24	17.02	88.34	+0.10
In ³⁺	2.82	1.00	2.85	+0.03
"	14.10	4.95	14.11	+0.01
"	28.21	9.92	28.29	+0.08
"	56.42	19.80	56.46	+0.04

次の反応が起ると考えられる。

そして亜鉛-EDTA 錯体より安定度の高いトリウムはもちろん、安定度の低いマンガン、鉄(II)、セリウム(III)、バナジウム(IV)などの場合でもこの反応は右方へ進み、亜鉛-ジチゾン錯体の赤色を呈する。そのため従来適当な指示薬のないため EDTA で滴定できなかったランタン、マンガン、鉄(II)もこれによって滴定することができると考えられる。もちろんジチゾンと反応して呈色するものは滴定できるのは当然である。

2.4.1 マンガン、ランタン、セリウム(III)、トリウムの定量

(1) 滴定条件：試料マンガン、ランタン、セリウム(III)、トリウムの各溶液より一定量はかりとり、液量を約 50 cc とし、pH を適当に定め、エチルアルコール 30 cc を加え、これに亜鉛-EDTA 錯体の 2～3 滴およびジチゾン溶液 3 cc を加えたとただちに亜鉛-ジチゾンの赤色が生成する。これを 0.025M EDTA 溶液で赤色の消失するまで滴定した。その結果マンガンについては pH 4.5～6.5、ランタンは pH 4.5～6.0、セリウム(III)は pH 4.5～6.0、トリウムは pH 2.0～5.5 の範囲内で鋭敏な終点が得られ、かつ正確な結果が得られた。なお、マンガンの滴定の際には少量のアスコルビン酸を添加した。

またこの指示薬を用いる滴定において添加する各試薬の添加量について実験を行なったところ、亜鉛-EDTA 錯体は 2～3 滴より 5 cc の多量を加えても定量にはならぬ変化も認められなかった。またジチゾンは 3 cc が

2.3.2 ニッケル、カドミウム、ビスマス、インジウムの定量

試料、ニッケル、カドミウム、ビスマス、インジウム溶液を Table III に示すようにはかりとり、液量を約 50 cc とし、pH を約 4.5 に調整し(1M 酢酸と 1M 酢酸アンモニウムの等量混合液を緩衝液として用いた)、以下前同様にアルコール、ジチゾンを加え、0.025 M EDTA 溶液で滴定した。

その結果は Table III に示すようであって、正確な結果が得られた。なおビスマスはエチルアルコールの添加によって一部沈殿を生ずるが、そのまま滴定を行なって十分であった。

また、エチルアルコールの濃度については先の亜鉛、鉛の場合と同様に滴定液量の 60% 以上、すなわち滴定溶液中 40% 以上のアルコールを含むことが必要であり、それ以下では終点不明瞭となる。

2.4 亜鉛-ジチゾン錯体を指示薬とする滴定

緒論に述べたように亜鉛-EDTA 錯体とジチゾンをある金属イオンに加えると、[Cu-PAN] 指示薬と同様に

適当であり、1 cc および 5 cc の場合には終点はいずれも不明瞭であった。次にアルコールはジチゾンのみの指示薬の場合と同様に液量の約 60% を添加することが必要であることがわかった。

(2) マンガン、ランタン、セリウム(III)、トリウムの定量：試料マンガン、ランタン、セリウム(III)、トリウムの各溶液より一定量はかりとり、液量を約 50 cc とし、マンガンについては pH 約 6.0、ランタン、セリウム(III) はそれぞれ pH 約 4.5、トリウムは pH 約 3.0 とし、これにエチルアルコール 30 cc、亜鉛-EDTA 錯体 2~3 滴、ジチゾン 3 cc を加え、前同様に 0.025M EDTA 溶液で滴定した。

その結果は Table IV に示すようにマンガンは 10 mg 以下の場合に明瞭な終点が得られたが、これ以上では終点不鮮明であった。これはマンガンの量が多くなるとともに終点が赤橙色から黄色に変化するためである。

Table IV Determination of Mn, La, Ce and Th

Sample Ion	taken (mg)	0.025M EDTA (f=0.9615) (cc)	Found (mg)	Error (mg)
Mn ²⁺	1.25	0.95	1.25	±0.00
"	6.25	4.75	6.27	+0.02
"	12.50	9.45	12.48	-0.02
"	25.00	19.00	25.09	+0.09
La ³⁺	3.84	1.15	3.84	±0.00
"	19.20	5.80	19.37	+0.17
"	38.40	11.50	38.40	±0.00
"	76.80	23.05	76.97	+0.17
Ce ³⁺	8.79	2.60	8.76	-0.03
"	14.65	4.38	14.72	+0.07
"	29.30	8.70	29.30	±0.00
"	58.60	17.38	58.54	-0.06
Th ⁴⁺	10.53	1.90	10.60	+0.07
"	17.72	3.18	17.74	+0.02
"	35.43	6.35	35.43	±0.00
"	70.86	12.70	70.86	±0.00

2.4.2 鉄、バナジウムの定量

(1) pH の影響：試料鉄(III)、バナジウム(V) 溶液より一定量はかりとり、これに鉄(III) 溶液についてはチオ硫酸ナトリウムの結晶を少量加え、初め生成した紫色の消失するまで常温放置して鉄(II) に還元し、バナジウム(V) 溶液についてはアスコルビン酸の結晶を少量加えて、初めの濃青色が淡青色に変化するまで放置してバナジウム(IV) に還元後液量を約 50 cc とし、pH を適当に定め、これにエチルアルコール、亜鉛-EDTA 錯体、ジチゾンを前同様に加え、0.025M EDTA 溶液で滴定を行なった。

その結果鉄の滴定については pH 3.4~5.0、またバ

ナジウムについては pH 3.2~3.8 の範囲内で十分滴定可能であり、定量値も正確であった。鉄の滴定の際 pH を高く(約 5) 調整した場合、鉄(II) の一部が鉄(III) に酸化され、これがジチゾンを酸化し、その変色をにぶくする場合がある。このような場合にはさらにジチゾンを添加する必要があった。次にバナジウムについては、pH 3.2~3.8 以外の pH 領域では反応速度が遅く実用にはなりにくいと考えられる。

(2) 鉄、バナジウムの定量：試料鉄(III)、バナジウム(V) の各溶液より一定量はかりとり、液量を約 50 cc とし、鉄溶液についてはチオ硫酸ナトリウム、バナジウム溶液についてはアスコルビン酸を加えて前同様に鉄(II)、バナジウム(IV) に還元後、pH をそれぞれ 4.0、3.5 に調節したのち、エチルアルコール、亜鉛-EDTA 錯体、ジチゾンを前同様に加え、0.025M EDTA 溶液で滴定した。

その結果は Table V に示すようであって、鉄 35 mg、バナジウム 30 mg 以下の場合に正確な結果が得られた。鉄 35 mg 以上では空気酸化によって酸化した鉄(III) のために、試薬ジチゾンが酸化されて呈色が不安定となり、終点不鮮明となり、またバナジウム 30 mg 以上では反応速度が遅く実用化されにくい。なお、鉄の滴定の際アルミニウムが共存すると終点後ふたたび赤く着色する。

Table V Determination of Fe and V

Sample Ion	taken (mg)	0.025M EDTA (f=0.9901) (cc)	Found (mg)	Error (mg)
Fe ²⁺	1.25	0.90	1.24	-0.01
"	3.74	2.70	3.73	-0.01
"	6.23	4.50	6.22	-0.01
"	12.46	9.00	12.44	-0.02
"	24.92	18.00	24.88	-0.04
V ⁴⁺	4.01	3.15	3.97	-0.04
"	6.69	5.30	6.68	-0.01
"	13.37	10.60	13.37	±0.00
"	26.74	21.30	26.86	+0.12

2.4.3 カルシウムの定量

カルシウムはアルカリ性で、亜鉛-ジチゾン錯体と反応して赤色を呈するので、この赤色を指示薬として EDTA 滴定を行なった。

試料カルシウム溶液より一定量はかりとり、pH を適当に定め、アルコール、亜鉛-EDTA 錯体、ジチゾンを加えたのち、0.025M EDTA 溶液で滴定した。

その結果、pH 7~10 の範囲では EDTA がカルシウムに対して過剰に加えられても赤色が消失せず、終点が判別できない。しかしそれ以上の pH では終点を見出すことができ、pH 12~13 において滴定可能であった。

そこでこの範囲でカルシウムの滴定を行なった。すな

わち，試料カルシウム溶液より一定量はかりとり，液量を 50 cc とし，これに水酸化ナトリウムを加えて pH 12 ～ 13 に調節したのち，亜鉛-EDTA 錯体，ジチゾンを経同様に加え，赤より完全に黄色になるまで滴定を行なった。

その結果は Table VI に示すようであって，この指示薬によって十分定量することができる。なおジチゾンは水酸化アルカリに可溶のため，あえてアルコールを添加する必要はないと考えられる。またこの pH ではマグネシウムも反応し，橙色を示すため終点不明瞭となるが，約 1 mg 以下の共存では終点は比較の明瞭である。

Table VI Determination of Ca

Ca taken (mg)	0.025M EDTA (f=0.9934) (cc)	Ca found (mg)	Error (mg)
1.26	1.30	1.29	+0.03
3.79	4.25	3.78	-0.01
6.32	6.35	6.32	±0.00
12.64	12.70	12.64	±0.00
23.28	25.40	23.28	±0.00

3 総 括

以上ジチゾンおよび亜鉛-ジチゾン錯体を指示薬とする EDTA 滴定について述べたが，亜鉛-ジチゾン錯体の指示薬の場合，マンガンを，カルシウムを除いて滴定の終点はいずれも非常に明瞭であり，かつ鉄(II)，ランタ

ン，マンガンを酸性領域で滴定できる利点を有している。

終りに御指導を賜った当所椿勇技官に謝意を表します。

文 献

- 1) E. Bovalini, A. Casini : *Ann. Chim.*, 43 287 (1953).
- 2) E. Vänninen, A. Ringbom : *Anal. Chim. Acta*, 12, 308 (1955).
- 3) 原 重雄：本誌投稿中。
- 4) A. C. Costa : *Chemist-Analyst*, 47, 39 (1958).

☆

Use of dithizone and Zn-dithizone for indicator in EDTA titration. Shigeo HARA (Osaka Industrial Research Institute)

Ni, Cd, Bi, and In in 60% ethyl alcohol solution at pH 4.5 were respectively titrated with 0.025M EDTA, using an alcoholic solution of dithizone as an indicator and, accurate results were obtained for 1~20 mg Ni, 2~80 mg Cd, 4~130 mg Bi, and 3~50 mg In.

Since Zn-dithizone was as effective as Cu-PAN as an indicator, La, Ce(III), and Fe(II) at pH 4.5, Th at pH 3.0, Mn at pH 6.0, V(IV) at pH 3.5, and Ca at pH 12, respectively in 60% ethyl alcohol, were titrated with 0.025M EDTA, using Zn-EDTA with dithizone as an indicator, and accurate results were obtained for 1~25 mg Mn, 4~110 mg La, 8~55 mg Ce, 10~80 mg Th, 1~25 mg Fe, 4~27 mg V, and 1~20 mg Ca with a clear end point.

(Received Oct. 28, 1960)

ジチゾンを示指薬とする亜鉛，鉛の定量と β -メルカプトプロピオン酸による鉛の隠ぺい

原 重 雄*

ジチゾンのアルコール溶液を示指薬として EDTA を用いる亜鉛，鉛の定量を 40% アルコールを含む pH 4.5 において行なった。また鉛と共存する亜鉛の定量には β -メルカプトプロピオン酸を用いて鉛のみを隠ぺいし，亜鉛の定量を行ない，これを用いてケイ酸塩中の亜鉛，鉛の定量を行なって，いずれも良好な結果を得た。

1 緒 論

亜鉛，鉛を微酸性で EDTA を用いて滴定する際の指示薬として銅-PAN，キシレノールオレンジなどがあり，

* 大阪工業技術試験所：池田市才田町

一般にもこれが用いられているが，著者はジチゾンを示指薬としてこれらの定量を行なった。ジチゾンを示指薬とする滴定についてはすでに報告されているが¹⁾，あまりくわしくなされていない。またこの亜鉛，鉛が共存する場合，いずれか一方を隠ぺいする必要があるが，従来