- 3) 鈴木 伸, 川越俊吾: 本誌, 1, 87 (1952).
 4) 鈴木 伸: 日写誌, 24. No. 3 (1962) 印刷中.

☆

Influence of pH in the iodine-azide reaction of thiourea and its derivatives. (Iodine-azide reaction and its application to quantitative micro-analysis. II.) Shin SUZUKI (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University)

It was already reported by the author that the iodine-azide reaction was applicable to the micro-determination of a number of sulfur-bearing compounds, whereby the determination was performed by dropping iodine-azide solution at a constant rate to the solution of the sulfur compounds and by titrating it until the color change was observed.

Concerning thiourea (I) and its derivatives such as 1-methyl thiourea (II), 1,1'-dimethyl thiourea (III), 1,1',3-trimethyl thiourea (IV), 1,1',3,3'-tetramethyl thiourea (V), and 1,3-diphenyl-1',3'-diethyl thiourea (VI), it was in-

vestigated in detail whether the reaction depended on the pH of the solution to be analyzed.

The pH of the solutions containing a fixed amount of each compound were varied from 5 to 11, and the titrated values for these solutions were compared. The result indicated that for all compounds except VI the iodine-azide reaction was active in acidic solution but inactive in basic medium, although the conclusion was not applicable for the solutions, the pH of which was lower than 5.

From these results it was again confirmed that the linearity was maintained between the amount of iodine-azide solution and the content of each compound for every pH.

The effect of the radical substitution for the hydrogen atom of thiourea on the iodine-azide reaction was discussed, and the order of the greatness of reactivity was tabulated as follows:

$I < II > III > IV > V$ (pH 5)

$I < II \approx III > IV > V$ (pH 6)

$I < II < III > IV > V$ (pH 7)

(Received July 10, 1961)

各種添加剤のヨードアジド反応における pH の影響*

鈴木 伸**

前報に引きつづきチオセミカルバゾン, イソチオ尿素, ピリミジン, チアゾリジン, 無機硫化物, 無機硫酸塩, チオ硫酸塩, チオシアニンなどのような写真用添加剤に関連ある含硫化合物についてヨードアジド反応の pH 依存性を調べた。その結果, イソチオ尿素, 硫酸塩, チオシアニン, ある種のピリミジンはヨードアジド反応不活性であるが, その他は活性を示した。そしてそれは多くチオ尿素などと同様に酸性で活性, アルカリ性で不活性という傾向を示すが, チアゾリジンのみはやや傾向を異にすることを知った。

1 緒 論

著者は前報まで含硫化合物のヨードアジド反応における pH の影響について, チオ尿素およびその誘導体のいくつかにおいては, いずれも同様な傾向を示すことを示してきた。

著者は更に, その他の写真用添加剤(含硫化合物)についてもこの問題を検討してきたので, これらについて合わせて報告したい。

2 試 料

本報で対象とする試料を一括して示せば Table I のとおりである。すなわち, チオセミカルバジド系化合物として *p*-サクシノイルアミノベンツアルデヒド 3-チオセミカルバゾン, イソチオ尿素系化合物として S-メチルイソチオ尿素臭素酸塩, ピリミジン系化合物として 2,6-メルカプト 4-メチルピリミジン, 2-メルカプト 4-メチル 6-ヒドロキシピリミジン, 2-メルカプト 4,6-メチルピリミジン, チアゾリジン系化合物としてチアゾリジン 4-カルボン酸, N-アセチルチアゾリジン 4-カルボン酸, チアゾリジン 4-カルボン酸メチルエステル, 無機

* ヨードアジド反応およびその微量定量分析への応用に関する研究(第3報)

** 東京大学工学部工業化学科: 東京都文京区本富士町

Fig. 1 (a) *p*-サクシノイルアミノベンツアルデヒド 3-チオセミカルバゾン溶液のヨードアジド反応における pH の影響

Fig. 2 (a) 2,6-メルカプト 4-メチルピリミジン溶液のヨードアジド反応における pH の影響

Fig. 3 (a) 2-メルカプト 4-メチル 6-ヒドロキシピリミジン溶液のヨードアジド反応における pH の影響

Fig. 4 (a) 2-メルカプト 4,6-メチルピリミジン溶液のヨードアジド反応における pH の影響

Fig. 5 (a) チアゾリジン 4-カルボン酸溶液のヨードアジド反応における pH の影響

Fig. 6 (a) チアゾリジン 4-カルボン酸メチルエステル溶液のヨードアジド反応における pH の影響

Fig. 7 (a) 硫化ナトリウム溶液のヨードアジド反応における pH の影響

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

添加剤原液濃度: $10^{-3}M$ 被滴定液全量: 25cc
 ヨードアジド溶液: No. 1

Fig. 8 (a) チオ硫酸ナトリウム溶液のヨードアジド反応における pH の影響

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

添加剤原液濃度: $10^{-2}M$ 被滴定液全量: 25cc
 ヨードアジド溶液: No. 9

Fig. 1 (b) α -サクシノイルアミノベンツアルデヒド 3-チオセミカルバゾン溶液に対するヨードアジド溶液の滴定曲線

曲線上の数字は α -サクシノイルアミノベンツアルデヒド 3-チオセミカルバゾン溶液の pH を示す

被滴定液全量: 25cc ヨードアジド溶液: No. 1

Fig. 2 (b) 2,6-メルカプト 4-メチルピリミジン溶液に対するヨードアジド溶液の滴定曲線

曲線上の数字は 2,6-メルカプト 4-メチルピリミジン溶液の pH を示す

被滴定液全量: 25cc
ヨードアジド溶液: No. 3

Fig. 3 (b) 2-メルカプト 4-メチル 6-ヒドロキシピリミジン溶液に対するヨードアジド溶液の滴定曲線

曲線上の数字は 2-メルカプト 4-メチル 6-ヒドロキシピリミジン溶液の pH を示す

被滴定液全量: 25cc
ヨードアジド溶液: No. 3

Fig. 4 (b) 2-メルカプト 4,6-メチルピリミジン溶液に対するヨードアジド溶液の滴定曲線

曲線上の数字は 2-メルカプト 4,6-メチルピリミジン溶液の pH を示す

被滴定液全量: 25cc
ヨードアジド溶液: No. 3

Fig. 5 (b) チアゾリジン 4-カルボン酸溶液に対するヨードアジド溶液の滴定曲線

曲線上の数字はチアゾリジン 4-カルボン酸溶液の pH を示す
被滴定液全量：8cc
ヨードアジド溶液：No. 2

Fig. 6 (b) チアゾリジン 4-カルボン酸メチルエステル溶液に対するヨードアジド溶液の滴定曲線

曲線上の数字はチアゾリジン 4-カルボン酸メチルエステル溶液の pH を示す
添加剤原液濃度： $10^{-2}M$ ($f=0.803$)
ヨードアジド溶液：No. 3

Fig. 7 (b) 硫化ナトリウム溶液に対するヨードアジド溶液の滴定曲線

曲線上の数字は硫化ナトリウム溶液の pH を示す
 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
被滴定液全量：25cc ヨードアジド溶液：No. 1

Fig. 8 (b) チオ硫酸ナトリウム溶液に対するヨードアジド溶液の滴定曲線

曲線上の数字はチオ硫酸ナトリウム溶液の pH を示す
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
被滴定液全量：25cc ヨードアジド溶液：No. 9

ードアジド溶液はほぼ同量の消費量を示した。しかし、中性においては不安定、アルカリ性では過剰のヨウ素の示す色の強度が小さいが持続し、酸性では鋭敏で過剰のヨウ素の示す色の強度が大であるが、この色は持続せずすぐに消えるという傾向を示した。

終りに臨み、本研究遂行に際し試料の提供にあずかった東京大学薬学教室榎田義彦博士（現在放射線医学総合研究所）および北里研究所西村民男氏に深謝する。

文 献

- 1) 鈴木 伸：本誌，11，299 (1962).

☆

Influence of pH in the iodine-azide reaction of various photographic addition agents. (Iodine-

azide reaction and its application to quantitative microanalysis.III.) Shin SUZUKI (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University)

The reactivities of a number of sulfur-bearing compounds such as thiosemicarbazone, isothiourea, pyrimidine, thiazolidine, sulfide, sulfate and thiosulfate and thiocyanine were reviewed, especially on the pH dependence of their iodine-azide reactions. Isothiourea, sulfate, thiocyanine, and a few of pyrimidines were inactive, but the other compounds were all active in this reaction. Almost all the compounds were more active in acidic solution than in basic medium, while the reactivity of thiazolidine was scarcely affected by the pH of the solution.

(Received July 14, 1961)

ステンレス鋼，耐熱合金中チタンの迅速分析法*

川畑 正夫，望月 平一，梶山 緑郎，入倉 一馬**

ステンレス鋼，耐熱合金などのチタン分析法の一つとして，リン酸溶液によるポーラログラム法について検討した。試料を王水で分解して過塩素酸白煙処理をおこなう。希釈して EDTA を加え鉄などを隠べし，アンモニア性としてチタンを沈殿分離する。ろ紙上から一定量の温リン酸を加えてチタンを溶解し，希釈してポーラログラムを記録させる。ニオブを含む試料ではシュウ酸を加えて加水分解を防ぐが，それ以外は共存元素の影響について考慮する必要はない。また，モリブデンを含まない鋼種ではチタンを分離する必要もなく，過塩素酸処理後硫酸ヒドラジンを加えて鉄，クロムなどを還元し，リン酸を加えて直ちにチタンを定量することができる。

1 緒 言

ポーラログラムによるチタン定量については，既刊の成書をはじめ多くの支持電解質が示され^{1)~7)}ており，実際試料の分析方法としても鋼，アルミニウム合金，粘土^{8)~11)}などの分析にもちいられ，また，耐熱鋼のニオブとの同時定量法も報告されている¹²⁾¹³⁾。著者らはさきにリン酸溶液によるチタン定量の基礎的な条件について報告したが¹⁴⁾，これをステンレス鋼，耐熱合金などチタンを成分元素として比較的多量に含む試料の分析に適用して好結果を得た。

2 装置および実験条件

チタン標準溶液は酸化チタン 0.4170 g を白金ルツボにはかりとり，ピロ硫酸カリウム 5g を用いて溶解し，

硫酸 (1+9) に浸出して 250 ml とした。

実験に供した溶液は，特に記さない場合は全容 50 ml 中にチタン 2.5 mg，リン酸 10 ml を含み，ゼラチン濃度は 0.005% とした。

装置およびその他の条件は第1報¹⁴⁾に準じて行なった。

3 実 験

3.1 リン酸溶液中のチタンのポーラログラム

リン酸を主体とした支持電解質におけるチタンの挙動は第1報¹⁴⁾に報告したように，リン酸の全濃度範囲でポーラログラム波を生じ比例性よく定量にもちいられる。波高はリン酸濃度により異なり 1.5M 溶液で最高となり，これ以外の濃度では減少するが，1.5M 溶液ではチタン濃度が大きくなると加水分解のため比例範囲が小さくなるので，実際の定量分析にはリン酸 3M 溶液が適当と考えられる。Table I に各種の支持電解質中のチタンの半波電位を示す。

* ポーラログラムによる鉄鋼分析法の研究 (第2報)

** 日本冶金工業 (株) 川崎製造所：川崎市大師河原