は14.7) から考えると²³⁾, スカンジウム(III) は妨害すると予想されるが, 妨害を認めることができなかった。

インジウムと同じ方法でトリウム(IV) の定量を試みたが, pH の影響が大きく, 実際的な定量方法をつくることができなかった。

文 献

- 1) W. Nielsch, G. Böltz: *Z. anal. Chem.*, **143**, 1 (1954).
- 2) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 31 (1960), (南江堂).
- 3) 上野景平: 同上, p. 35.
- 4) J. Kinnunen, B. Wennerstrand: *Chemist-Analyst*, **46**, 92 (1957).
- 5) C. N. Reilly, G. P. Hildebrand: *Anal. Chem.*, **31**, 1763 (1959).

☆

Indirect spectrophotometric determination of indium with copper ethylenediaminetetraacetate.
Hiroshi ONISHI and Hitoshi NAGAI (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki-

ken)

Copper ethylenediaminetetraacetate shows a light absorption at 700~750 mμ. The molar absorptivity is 91 at pH 4.3. At pH 4, apparent formation constants, log *K*, for CuY²⁻ and InY⁻ are 10.36 and 16.5, respectively, where Y is an ethylenediaminetetraacetate anion. Consequently, the following reaction (replacement or displacement) takes place: $\text{In}^{3+} + \text{CuY}^{2-} \rightleftharpoons \text{InY}^{-} + \text{Cu}^{2+}$. Therefore, indium can be determined by measuring the decrease in absorbance of CuY²⁻ at 740 mμ.

The decrease in absorbance was measured by measuring the absorbance of a reagent blank containing CuY²⁻ alone against a sample solution containing indium. CuY²⁻ was prepared by mixing equal moles of Cu²⁺ and ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt. Commercially available copper ethylenediaminetetraacetate also serves the purpose.

At pH 4.3, using 100 mg of Na₂CuY·4H₂O, 5 to 20 mg of indium in 25 ml can be determined with good precision. Apparent molar absorptivity for indium is -65.

(Received Nov. 30, 1963)

回転白金電極を用いるシアン酸塩の電流滴定

池田 早苗, 西田 義郎*

シアン酸塩と硝酸銀の沈殿反応に電流滴定法を適用するために種々検討し, 1% 程度の誤差でシアン酸塩を定量する分析法を確立した。

定量操作は次のとおりである。0.001 F 程度のシアン酸塩を正確にはかりとり, 1 F 硝酸カリウム溶液 10 ml, 1% ゼラチン溶液 2 ml およびメタノール 25 ml を添加し, 試料が炭酸塩を含むときには, さらに 1 F 硝酸バリウム溶液を 10 ml 加えてこれを完全に沈殿させ, 水を加えて全容を 100 ml にしてよく混合し, 5°C 以下に冷却したのち, 0.1 N 硝酸銀標準溶液を滴加しながら, 回転微小白金電極を指示電極, S. C. E. を対極として短絡滴定を行なう。

本報告では, 定量の条件として, 温度, 有機溶媒, 支持電解質, pH ならびに共存塩類の影響などについて検討した。

1 緒 言

シアン酸塩の定量方法として, (1) クロム酸カリウムを指示薬とする銀滴定法¹⁾, (2) 吸着指示薬としてフルオレセインを用いる沈殿滴定法²⁾, (3) シアン酸銀として沈殿分離後, チオシアン酸塩法による銀イオンの定量に基づく定量法¹²⁾, (4) シアン酸塩に硫酸銅(II) とピリジンを反応させ, ジシアナトジピリジン銅(II) 錯体の沈

殿をつくりクロロホルムで抽出し, その中の銅(II) をヨウ素法により間接的に滴定する方法³⁾, (5) 硝酸銀溶液による電位差滴定法⁴⁾, (6) 酸性においてシアン酸を分解し, イオン交換法によってアンモニウムイオンを分離して, ネスラー試薬で発色させ比色する方法⁵⁾, (7) ジシアナトジピリジン銅(II) 錯体のクロロホルム抽出液の青色で比色定量する方法⁶⁾, および (8) 塩酸セミカルバジドによる重量分析法⁷⁾などが報告されている。

しかしながら, (1) および (2) は反応生成物であるシ

* 徳島大学工業短期大学部: 徳島市南常三島町 2 丁目

アン酸銀の水に対する溶解度がかなり大きいので、指示薬の変色が鋭敏でなく終点の判定が困難で相当熟練を要する。(3)は正確な方法として知られているが、共存する炭酸塩の分離および氷冷の必要があり、シアン酸銀がコロイド状になりやすいので、完全ろ過に困難を伴ううえに、沈殿の洗浄、硝酸による溶解など操作が煩雑である。(5)は終点の判定が不明りょうとされ、(6)はアンモニウム塩もしくはこれに類する化合物が共存すれば行ないえず、(7)は微量分析に適した方法であり、(8)は操作は簡単であるが長時間を要するという難点がある。

著者らは、操作の簡単なシアン酸塩の迅速分析法を確立する目的で、銀イオンによるシアン酸イオンの沈殿反応に Laitinen と Kolthoff⁹⁾ の報告した回転白金電極を指示電極とする電流滴定法の適用を試みた。

指示電極と参照電極からなる電解系に電圧を加える必要のない場合は特に簡単に短絡滴定法⁹⁾となり、回転電極は被滴定溶液中におかれ、参照電極と電気的に接続し、滴定のあいだ滴定容器を通して流れる電流をマイクロアンメーターで読みとればよい。滴定される物質または試薬の拡散電流は回転電極の電位で測定されることになる。

硝酸銀溶液によるシアン酸イオンの滴定に、参照電極として飽和甘コウ電極を用いて短絡電流滴定法を適用し、滴加した試薬の量を横軸にとり、縦軸に電流値をプロットすると傾斜の異なる2本の直線が得られ、その交点が終点となる。

しかし室温で滴定を行なう場合、終点以前でもかなり大きい指示電流が流れ、しかも常に大きな負の誤差を生ずる傾向が認められた。これはシアン酸銀の溶解度が大きいことに原因するものと考えられるので、沈殿の水に対する溶解度をおさえればよいものと考えられる。

その対策としては、(1)被滴定溶液を冷却して低温で滴定を行なう。(2)適当な有機溶媒を添加して滴定する。(3)、(1)および(2)を併用するなどの方法が考えられる。

これらの方法について検討を加え、満足すべき結果が得られたので、ここに報告する。

2 装置および試薬

2.1 装置

装置と回路は Fig. 1 に示すとおりである。

回転白金電極Aは径1mm、長さ8mmの白金線を、外径5.5mmの軟質ガラス管に封入したもので、これが指示電極となる。白金電極は使用中に銀などが付着して

Fig. 1 Apparatus for amperometric titration

- A: Platinum wire electrode
- B: Titration vessel
- C: Salt bridge filled with a gel of 3% agar and saturated KNO_3 soln.
- D: Saturated KCl soln.
- E: S. C. E. F: Microammeter
- G: Synchronous motor H: Burette

も大きな影響はないが、滴定のたびごとに毎回10F硝酸に約1分間浸して洗浄し、さらに純水で十分洗浄して用いた。電気的接続はこのガラス管内に水銀を入れて行なうか、または白金線と銅線を溶接することによって行なう。回転には柳本製の回転電極装置を用い、この実験では回転速度を1000rpmに一定した。

参照電極としては飽和甘コウ電極Eを用い、参照電極と指示電極の電気的接続は塩橋CおよびDで行なった。塩橋Cは内径5mm、長さ30cmのガラス管で、その中に硝酸カリウム飽和溶液に3%の寒天を加えてつくったゲルを入れたものである。気ほうは高抵抗を与えるので塩橋から除いておく必要がある。Dは100mlのビーカーに塩化カリウム飽和溶液を入れたもので、飽和甘コウ電極の汚染を防ぐためのものである。

滴定容器Bは250mlのビーカーで、これに試料溶液を入れて電極Aと塩橋CをFig. 1のように浸し、飽和甘コウ電極EとマイクロアンメーターFを通して短絡すれば回路が完成する。

マイクロアンメーターとして柳本製のプロットポラログラフを使用したのが、感度の切換が容易にできるので便利であった。その他のガルバノメーターも使用できるが、1目盛5~10 μA 程度の低感度のものがドリフトが少なく読みとりやすいので好都合であった。

なお、被滴定溶液を冷却する場合は、氷を用いて所定の温度に冷却したのち、滴定容器を氷と水を入れた500mlのビーカーにさし込み冷却しながら滴定する方法をとったが、約 $\pm 1^\circ\text{C}$ の温度変動の範囲内で滴定できた。

pH 測定には日立製, EHM-2 型 pH メーターを用いた。

2.2 試 薬

0.1N シアン酸カリウム溶液: Dr. Theodor Schuchardt 社製のシアン酸カリウム (表示純度 99%) をほぼ 0.1N 溶液になるようにはかりとって純水に溶解したのち, Volhard 法⁷⁾で標定して用いた。本液は分解しやすいから長期間の保存にたえないので, 原則として使用のたびに調製標定を行なった。必要に応じてこの溶液を適当に希釈して用いた。

0.1N 硝酸銀標準溶液: 和光純薬製 1 級試薬をほぼ 0.1N 溶液になるようにはかりとって純水に溶解したのち, 塩化ナトリウム標準試薬を用いて常法により標定したものを使用した。

1F 硝酸カリウム溶液: 石津製薬製特級試薬を純水に溶解してほぼ 1F の溶液を調製して用いた。

メタノール: 和光純薬製 1 級試薬を 1 回蒸留して用いた。

エタノール: 日本アルコール販売の無水エタノールを 1 回蒸留して用いた。

アセトン: 和光純薬製 1 級試薬を 1 回蒸留して用いた。

1% ゼラチン溶液: 石津製薬製粉状ゼラチンを温水に溶解して調製した。

その他の使用試薬はすべて試薬特級を用いた。

3 実験および結果

3.1 基礎条件の検討

3.1.1 温度の影響 0.1N シアン酸カリウム溶液 10 ml を滴定容器にとり, 1% ゼラチン溶液 2 ml と水を加えて全容を 100 ml とし, 室温 (28°C) と 5°C とにおいて, ビュレットより 0.1N 硝酸銀標準溶液を滴加して滴定を行なった。滴定曲線は Fig. 2 のようになった。

Fig. 2 Titration curve of aqueous soln. of KOCN with AgNO_3 soln.

$0.960 \times 10^{-2} \text{ N KOCN } 100 \text{ ml}$ (1) at 28°C (2) at 5°C

室温 (28°C) で行なった場合は, Fig. 2 の曲線 (1) のように終点以前においても相当大きな電流が流れ, 終点を過ぎてみわづかにこう配が大きくなるのみで, 終点が

明確でないうえに, 滴定結果が計算値と比べて約 13% も小さい値となった。

しかるに, 滴定容器を氷で冷却して液温を 5°C に低下させて, 同様に滴定した場合には Fig. 2 の曲線 (2) のようになって, 終点以前の電流が相当小さくなるとともに, 終点を過ぎると電流のこう配がかなり大きくなり, 終点が明確になった。また滴定結果が室温で行なった場合より大きく, 計算値に近づいて 3~4% の負の誤差になった。

シアン酸カリウムの水溶液について, 温度および支持電解質としての硝酸カリウムの濃度を変えて滴定した結果を示すと Table I のようになる。

Table I Titration of 100 ml of aqueous solution of cyanate

Concentration			Temp. (°C)	AgNO ₃ soln. (ml)		Dev. (%)
OCN ⁻ (N)	AgNO ₃ (N)	KNO ₃ (F)		Calcd.	Found	
0.00960	0.1	—	28	9.60	{ 8.31 8.32	{ -13.4 -13.3
"	"	—	5	"	{ 9.27 9.29	{ -3.5 -3.2
"	"	—	3	"	{ 9.25 9.21	{ -3.6 -4.0
"	"	0.01	5	"	{ 9.29 9.28	{ -3.2 -3.3
"	"	"	3	"	{ 9.20 9.25	{ -4.1 -3.6
"	"	0.1	5	"	{ 9.28 9.28	{ -3.3 -3.3
"	"	"	3	"	{ 9.22 9.25	{ -3.9 -3.6
"	"	0.4	5	"	{ 9.20 9.15	{ -4.1 -4.7
"	"	"	3	"	{ 9.10 9.10	{ -5.2 -5.2
"	"	0.8	5	"	{ 9.02 9.00	{ -6.1 -6.3

以上の結果から, 被滴定溶液の温度を低下することは効果的で, 適当な条件を選べば 3~4% の負の誤差で定量できるが, 終点を計算値に一致させるには, なお不十分であることがわかった。

3.1.2 有機溶媒添加の影響 シアン酸カリウムの水溶液を直接硝酸銀標準溶液で滴定する場合には, 温度のいかんにかかわらず多少の負の誤差は避けられないので, 有機溶媒を添加して, 生成するシアン酸銀の溶解度を低下させて滴定を行なう方法を検討した。

有機溶媒としては水とよく混和し, かつ沈殿の溶解度を低下させるに適するものとして, アセトン⁹⁾, エタノール¹⁰⁾, およびメタノールを選び, 次のように実験を行なった。

0.1N シアン酸カリウム溶液 10 ml に 1% ゼラチン溶

液 2 ml 加え、これに有機溶媒を 25 ml, 50 ml, 75 ml ずつ添加し、それぞれに水を加えて全容を 100 ml にして滴定した。有機溶媒を 75 ml 添加した場合には、ゼラチンを入れると白濁するので、ゼラチンなしで滴定した。

アセトン、エタノール、メタノール添加の滴定曲線は、それぞれ Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 に示すとおりである。

エタノールを添加して室温(28°C)で行なった滴定曲線は Fig. 4 の曲線 (1) および (2) のとおりで、75 vol% 添加の場合も 50 vol% 添加の場合も 4~5% の負の誤差で滴定でき、両者の間に大差は認められなかった。

メタノールまたはアセトン添加の場合も同様な結果が得られ、有機溶媒を添加するだけでは、負の誤差を除くことが困難であることがわかった。

有機溶媒を添加して 5°C に冷却して行なった場合は、Fig. 3 の曲線 (2), (3), Fig. 4 の曲線 (3), (4) および Fig. 5 の曲線 (2), (3) のように、25 vol% 添加の場合も 50 vol% 添加の場合も滴定結果に大差は認められなく、一般に 25 vol% の場合が終点以後の滴定曲線の立ち上りが大きかった。

アセトン添加の場合はアセトンが揮発しやすいうえに、滴定曲線に小さい極大、極小を生じやすく、終点以前に流れる電流も比較的大きいが、アルコール添加の場合は、メタノールを用いてもエタノールを用いても極大極小現象が少なく、終点以前の電流も比較的小さかった。また、終点以後の立ち上りはメタノールの場合が一番大きく、これが最適と考えられるが、いずれの場合も $\pm 1\%$ 程度の誤差で滴定できることがわかった。

以上の検討から、終点以前の電流を小さくし、かつ終点以後の立ち上りを大きくする意味で、25~50 vol% 程度のメタノールを添加し、冷却したのち滴定するのが適当と考えられる。

3.1.3 硝酸カリウム添加の影響 支持電解質として硝酸カリウムを種々の割合に添加して、その影響を検討した。

まず 50 vol% のメタノールを添加した場合は、0.1N シアン酸カリウム溶液 10 ml に、1F 硝酸カリウム溶液 1~40 ml と 1% ゼラチン溶液 2 ml を添加し、さらにメタノール 50 ml を加え、要すれば水を加えて全容をほぼ 100 ml とし、5°C に冷却して滴定を行なった。その滴定曲線を図式的に示すと Fig. 6 のようになる。

Fig. 6 から明らかなように、50 vol% のメタノールを含む場合には、硝酸カリウムが 0.1F, 0.4F というように比較的高濃度に含まれると、終点はそれぞれ計算

Fig. 3 Effect of acetone

- (1) 0.960×10^{-2} N KOCN in 50 vol% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ at 28°C
 (2) " " " at 5°C
 (3) " " 25 vol% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ at 5°C

Fig. 4 Effect of ethanol

- (1) 0.960×10^{-2} N KOCN in 75 vol% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ at 28°C
 (2) " " 50 vol% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ at 28°C
 (3) " " " at 5°C
 (4) " " 25 vol% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ at 5°C

Fig. 5 Effect of methanol

- (1) 0.960×10^{-2} N KOCN in 50 vol% CH_3OH at 28°C
 (2) " " " at 5°C
 (3) " " 25 vol% CH_3OH at 5°C

Fig. 6 Effect of supporting electrolyte KNO_3

- (1) $0.960 \times 10^{-2} \text{ N KOCN}$ in 0.4 F KNO_3 (50 vol % CH_3OH) soln. 100 ml
 (2) " " 0.1 F "
 (3) " " 0.01 F "
 (4) " " in 50 vol% CH_3OH 100 ml

値より 8%, 13.5% 小さい値となった。0.01 F 程度の濃度とした場合には、終点は計算値とほぼ一致し、硝酸カリウムを全然添加しない場合と比較して、滴定曲線の終点以後の立ち上りがかなり大きくなるので、50 vol% メタノール溶液として滴定する場合には、0.01 F 程度の初濃度になるように硝酸カリウムを添加するのが適当と考えられる。

次に 25 vol% のメタノールを添加する場合には、0.1 N シアン酸カリウム溶液 10 ml に、1 F 硝酸カリウム溶液 10~60 ml と 1% ゼラチン溶液 2 ml を添加し、さらにメタノール 25 ml と水を加えて全容を 100 ml とし、5°C に冷却して滴定を行なった。滴定曲線は Fig. 7 のようになる。

Fig. 7 Effect of supporting electrolyte KNO_3

- (1) $0.960 \times 10^{-2} \text{ N KOCN}$ in 0.6 F KNO_3 (25 vol % CH_3OH) soln. 100 ml
 (2) " " 0.4 F "
 (3) " " 0.1 F "
 (4) " " in 25 vol% CH_3OH 100 ml

Fig. 7 から明らかなように、25 vol% のメタノールを含む溶液の場合には、硝酸カリウムの濃度が 0.1 F 程度までは、終点が計算値とほぼ一致するが、0.4 F、0.6 F のように比較的高濃度の場合には、それぞれ 14%, 18% というように、濃度が大きくなるに従って計算値から離れ、しだいに小さくなっていく傾向が認められた。また、滴定曲線の終点以後の立ち上りも 0.1 F の場合で十分大きいので、25 vol% のメタノール溶液として滴定する場合には、0.1 F 程度の濃度になるよう硝酸カリウムを添加するのが適当と考えられる。

以上総合して、0.01 N 程度のシアン酸カリウム溶液 100 ml を滴定する場合には、滴定曲線の再現性、滴定値、終点以後の立ち上りの大きさ、ならびに支持電解質添加量の許容範囲の大きさなどの点から考えて、25 vol% 程度のメタノール溶液とし、支持電解質として 0.1 F 程度の濃度になるよう硝酸カリウムを添加するのが最適と考えられる。

3.2 滴定温度範囲の検討

上述の基礎条件の検討によって、大略の滴定条件は決まったが、さらに滴定温度の影響を詳細に検討した。

実験方法は、滴定容器に 0.1 N シアン酸カリウム溶液 10 ml をとり、1 F 硝酸カリウム溶液 10 ml とメタノール 25 ml を加え、さらに 1% ゼラチン溶液 2 ml と水を加えて全容を 100 ml とし、この溶液の温度を 2~20°C に調節して滴定を行なった。各温度における滴定結果を示すと Fig. 8 のようになる。

Fig. 8 Effect of temperature

$0.967 \times 10^{-2} \text{ N KOCN}$ in 0.1 KNO_3 (25 vol % CH_3OH) soln., 100 ml

Fig. 8 から明らかなように、温度が高くなるに従って滴定値は小さく、計算値と比較して負の誤差が大きくなっていく傾向が認められた。しかし 5°C 以下で行な

た場合には、滴定値にほとんど差がなかった。

したがって被滴定溶液の温度は 5°C 以下で、なるべく一定温度に保ちながら滴定するのが適当と考えられる。

3.3 pH の影響

上記と同様に調製した被滴定溶液に、希硝酸または水酸化ナトリウム溶液を添加して pH を調節し、pH 4~10.3 の範囲で滴定を行なった。各 pH における滴定結果を示すと Fig. 9 のようになる。

Fig. 9 Effect of pH

$0.981 \times 10^{-2} \text{ N KOCN}$ in 0.1 F KNO_3 (25 vol% CH_3OH) soln., 100 ml

Fig. 9 から明らかなように、pH 5.5 以下の酸性側と pH 8.0 以上のアルカリ性側において、それぞれ、酸性またはアルカリ性に傾くに従って、滴定値は小さくなる傾向を示した。pH 5.5~8.0 の間では、ほぼ一定の値となり計算値に近い結果になった。

したがって、被滴定溶液の pH は 5.5~8.0 に調節して滴定するのが適当と考えられる。

3.4 共存塩類の影響

シアン酸塩はその製法¹¹⁾から考えて、主として尿素、炭酸アルカリおよび亜硝酸アルカリなどが共存すると考えられるので、これらの電流滴定に及ぼす影響を検討した。

炭酸アルカリが共存する場合には、硝酸銀溶液による直接の電流滴定は不可能であったので、過剰の硝酸バリウムを加えて、炭酸根を完全に炭酸バリウムとして沈殿させたのち滴定する方法をとった。この場合硝酸バリウム溶液を添加して直接滴定する方法と、硝酸バリウム溶液を加えて生じた炭酸バリウムの沈殿をロ別したのち、滴定する方法とを試みたが、両者の間に大差は認められなかったので、共存塩の影響としては硝酸バリウムの影響を検討した。

これらの結果を示すと Table II のようになる。

Table II Effect of diverse salts

Concentration			Diverse salts present	Methanol (vol %)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	AgNO ₃ soln. (ml)		Dev. (%)
OCN ⁻ (N)	AgNO ₃ (N)	KNO ₃ (F)				Calcd.	Found	
0.00960	0.1	0.1	0.0025F Ba(NO ₃) ₂	25	5	9.60	{ 9.58 9.58 9.58 9.59	{ -0.2 -0.2 -0.2 -0.1
"	"	"	0.005 "	"	"	"	"	"
0.00981	"	"	0.0125 "	"	2	9.81	{ 9.82 9.83 9.72 9.78	{ +0.1 +0.2 -0.9 -0.3
"	"	"	0.025 "	"	"	"	"	"
"	"	"	0.05 "	"	"	"	{ 9.83 9.84	{ +0.2 +0.3
"	"	"	0.1 "	"	"	"	{ 9.81 9.80	{ ± 0 -0.1
"	"	—	0.05 "	"	"	"	{ 9.77	{ -0.4
"	"	0.1	—	"	"	"	{ 9.77	{ -0.4
0.00960	"	"	0.001F KNO ₂	"	5	9.60	{ 9.58 9.56 9.56 9.55	{ -0.2 -0.4 -0.4 -0.5
"	"	"	0.002 "	"	"	"	{ 9.58 9.60	{ -0.2 ± 0
"	"	"	0.003 "	"	"	"	{ 9.55 9.52	{ -0.5 -0.8
"	"	"	0.005 "	"	"	"	"	"
0.00967	"	"	0.005 "	"	2	9.67	{ 9.60 9.61 9.63 9.60	{ -0.7 -0.6 -0.4 -0.7
"	"	"	0.01 "	"	"	"	{ 9.57 9.59	{ -1.0 -0.8
"	"	"	0.001F (NH ₂) ₂ CO	"	"	"	{ 9.60 9.62	{ -0.7 -0.5
"	"	"	0.005 "	"	"	"	{ 9.60 9.63	{ -0.7 -0.4
"	"	"	0.01 "	"	"	"	"	"

Table II より明らかなように, 硝酸バリウムについては 0.0025~0.1 F の濃度範囲で詳細に検討したが, 悪影響はなく, むしろ支持電解質として硝酸カリウムを 0.1 F 単独に含む場合より, やや大きい滴定値を与え計算値に近づく傾向が認められた. したがって, 0.1 F 程度の硝酸バリウムを含むことは滴定に好影響をもたらすものと思われる.

また, 支持電解質として硝酸カリウムの代わりに同濃度の硝酸バリウムを用いても同じ結果が得られたので, 支持電解質としては, 硝酸カリウムのほかに硝酸バリウムも使用可能と考えられる.

亜硝酸カリウムは 0.001~0.01 F の濃度範囲で, 総体的にやや負の誤差を与える傾向を示したが, 1% 以内にとどまり大きな影響は認められなかった.

尿素は 0.001~0.01 F の濃度範囲で検討したが, これもやや負の誤差を与える傾向を示した. しかし, 0.01 F 以下では 1% 以内で大きな影響は認められなかった.

その他の共存塩類として考えられるシアン化物, チオシアン酸塩およびハロゲン化物など, 中性溶液で硝酸銀と反応する化合物は, 当然シアン酸塩の滴定に影響する. しかしながら, シアン酸塩との性質の相違, たとえば水に対する溶解度や, 酸, アルカリに対する性質の相違に基づいて同時定量の可能性があるので, 別に報告する予定である.

3.5 被滴定溶液の濃度の検討

シアン酸カリウム溶液と硝酸銀溶液の濃度を変えて, 種々の条件のもとに行なった滴定結果を示すと Table III のようになる. この場合, 硝酸銀溶液は常にシアン酸カリウム溶液の 10 倍の濃度のものを用いた.

Table III から明らかなように, シアン酸カリウムの濃度が 0.01N 程度の場合には, 適当な条件さえ選ばば $\pm 1\%$ の誤差で定量できるが, 0.005N 程度の濃度になると約 2% の負の誤差を伴うようになった. また, 0.0025~0.001N の濃度の場合には誤差が相当大きくなるとともに, 溶液が希薄になるほど, 終点が不明りょうになる傾向が認められた.

なお, シアン酸カリウムの濃度が 0.1N 以上の場合には, 回転白金電極にシアン酸銀が付着して滴定曲線の再現性がわるくなり, 滴定誤差の原因となるので注意が必要である.

したがって, 滴定条件としては 0.01N 程度のシアン酸塩溶液 100 ml を 0.1N 程度の硝酸銀標準溶液で滴定するのが適当と考えられる.

Table III Titration of 100 ml of cyanate solution of various concentrations

Concentration			Methanol Temp. (vol %)	(°C)	AgNO ₃ soln. (ml)		Dev. (%)
OCN ⁻ (N)	AgNO ₃ (N)	KNO ₃ (F)			Calcd.	Found	
0.00960	0.1	—	25	5	9.60	{ 9.62 9.58	+0.2 -0.2
"	"	0.1	"	"	"	{ 9.56 9.58	-0.4 -0.2
"	"	—	50	"	"	{ 9.64 9.63	+0.4 +0.3
"	"	0.01	"	"	"	{ 9.62 9.64	+0.2 +0.4
0.00490	0.05	0.1	25	2	9.80	{ 9.62 9.64	-1.8 -1.6
"	"	"	50	"	"	{ 9.40 9.41	-4.1 -4.0
0.00245	0.025	"	25	"	"	{ 8.75 8.80	-10.7 -10.2
"	"	"	50	"	"	{ 8.38 8.54	-14.5 -12.8
0.00098	0.01	"	25	"	"	{ 9.17† 9.10	-6.4 -7.2
"	"	"	50	"	"	{ 9.20† 8.91	-6.1 -9.1

† End point is not clear.

4 総 括

回転白金電極を指示電極とするシアン酸塩の電流滴定法について種々検討し, 次のような結果を得た.

(1) 0.01N シアン酸塩水溶液を 常温で 硝酸銀標準溶液によって直接滴定することは不可能であったが, 5°C 以下で滴定すれば 3~4% の負の誤差で定量できることがわかった.

(2) シアン酸塩の中性水溶液にメタノール, エタノール, アセトンなどの有機溶媒を添加し, 5°C 以下の一定温度で滴定すれば, $\pm 1\%$ の誤差で定量できることがわかった. 有機溶媒の最適添加量はシアン酸塩の濃度によって異なるものと思われるが, 0.01N 程度の場合には 25 vol% メタノール溶液として滴定するのが適当であった.

(3) 滴定曲線の終点を明確にするためには, 支持電解質として硝酸カリウム, 硝酸バリウムなどの硝酸塩の添加が有効であるが, 有機溶媒の種類と添加量に影響され終点が移動するので, これに応じて支持電解質を添加する必要がある. 0.01N シアン酸塩の 25 vol% メタノール溶液を滴定する場合には, 0.1 F 程度の濃度になるように硝酸カリウムまたは硝酸バリウムを添加するのが適当であった.

(4) 炭酸塩が共存するときには, 過剰の硝酸バリウムを添加して沈殿させたのち滴定すれば, その影響を除くことができる.

(5) 亜硝酸塩または尿素が共存すれば, 滴定値に負

の誤差を与える傾向が認められるが、シアン酸塩に対するモル比で 1:1 以下の場合には 1% 以内の誤差であった。

おわりに、本研究を激励された大阪府立大学教授武者宗一郎先生に深甚なる謝意を表します。また実験に助力された宇野米生、和田幸寛の両君に感謝します。

(昭和 38 年 10 月 14 日, 第 39 回日本化学会)
中国四国支部常会において一部講演

文 献

- 1) 有泉 昌, 熊尾信一, 原竜三郎: 工化, **46**, 237 (1943).
- 2) R. Ripan: *Z. anal. Chem.*, **102**, 32 (1935).
- 3) 武井信典: 本誌, **4**, 479 (1955).
- 4) R. Ripan: *Z. anal. Chem.*, **98**, 23 (1934).
- 5) W. H. R. Shaw, J. J. Bordeaux: *Anal. Chem.*, **27**, 136 (1955).
- 6) E. L. Martin, J. McClelland: *ibid.*, **23**, 1519 (1951).
- 7) "Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists", 9th Ed., p. 46 (1960), (Association of Official Agricultural Chemists, Washington); *Chem. Abstr.*, **46**, 7465 (1952).
- 8) H. A. Laitinen, I. M. Kolthoff: *J. Phys. Chem.*, **45**, 1079 (1941).
- 9) H. A. Laitinen, W. P. Jennings, T. D. Parks: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 355 (1946).
- 10) 尾崎徳郎: 本誌, **11**, 241 (1962).
- 11) 西田義郎, 池田早苗, 池上和夫: 第39回日本化学

会中国四国支部常会発表(1963).

☆

Amperometric titration of cyanate with silver nitrate using the micro rotating platinum electrode. Sanae IKEDA and Girô NISHIDA (Technical College of Tokushima University, Minamijosan-jima, Tokushima)

Cyanate can be titrated rapidly with silver nitrate in a dilute solution, using a rotating platinum wire electrode as the indicator electrode in amperometric titrations, although a trend for lower results (*ca.* -3.5%) is observed in 0.01*N* aqueous solution of cyanate even at a temperature as low as 5°C.

Cyanate can be titrated in 25 vol% methanol below 5°C with the error of about 1%. Nitrate such as potassium nitrate or barium nitrate is recommended as the supporting electrolyte, suitable concentration of which is about 0.1*F* since excess nitrate affects the end point.

The recommended procedure is as follows. Add 10 ml of 1*F* potassium nitrate solution, 2 ml of 1% gelatin solution, 25 ml of methanol and 10 ml of 1*F* barium nitrate solution if carbonate is present to a neutral solution containing about 0.001*F* cyanate, and adjust the total volume to 100 ml with water. After cooling the mixed solution below 5°C, titrate it with 0.1*N* silver nitrate standard solution. The end point is determined graphically.

(Received Dec. 26, 1963)

o-クレゾールフタレインコンプレクソン による海水中のストロンチウムの定量

上杉 勝弥**, 田伏 正之*, 村上 敏治**, 重松 恒信*

o-クレゾールフタレインコンプレクソンによるストロンチウムの吸光光度定量法について検討し、海水、かん水中のストロンチウムの定量に応用した。最適条件 [pH 11.2(NH₄Cl-NH₄OH), 試薬濃度 0.01%] におけるストロンチウム錯体の分子吸光係数は 32,000 で感度は高いが、Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺ などが妨害する。ストロンチウムの分離にはカルシウムを担体とするシュウ酸塩沈殿、陽イオン交換を適用した。⁸⁹Sr, ⁴⁵Ca をトレーサーとして求めたストロンチウムの回収率は、シュウ酸塩沈殿 96~98%, イオン交換 >99% で、全操作を含めて 96~97% であり、カルシウムの混入は 0.005% 以下で無視できる。

海水、かん水中のストロンチウムを定量し、海水 7~8 mg/l, 15°Bé のかん水で約 30 mg/l の値を得た。さらにかん度の高いかん水ではストロンチウムが析出除去されて、その濃度は低下する。

* 京都大学化学研究所: 京都市左京区吉田本町

** 姫路工業大学: 姫路市伊伝居