NN, as an indicator, and of both KCN and trimethanolamine as masking reagents. It is desirable to detect the end point spectrophotometrically measured at 650 m μ , because the visible change of the color at the end point is not observed so clear. The addition of more than 10 mg of Al³⁺ to 100 ml each of the titrated solution makes the end point obscur.

(Received Feb. 21, 1967)

過硫酸の還元作用

椿 勇*

1 理 論

過硫酸は常温ではきわめて弱い酸化力しかないが、高温では強酸化力を発揮するので、従来もっぱら高温において酸化剤として使用され、分析化学でも硝酸銀を触媒としマンガン(II)を過マンガン酸に酸化することは有名である。一方、この加水分解によって製造される過酸化水素は過マンガン酸やセリウム(IV)の容量分析において還元剤として使用されるのはもちろん、高温においても還元作用を有するものである。したがって、加水分解により過酸化水素を生成する過硫酸自身も還元作用を示すべきと考えられるので数種の実験を示し、従来もっぱら酸化作用のみを有すると考えられているこの過硫酸が還元作用をも有することを示した。

2 実 験

2.1 過マンガン酸の還元

今過マンガン酸カリウムの硫酸酸性溶液に結晶過硫酸アンモニウムを添加してみると常温では何の変化も認められないが、あらかじめ 100°C 近く加熱したものに添加すると、ただちに反応して過マンガン酸カリウムの色は消失した。これは過硫酸の加熱により過酸化水素が生じ、ついでこれが従来知られているように過マンガン酸を還元したものと考えられる。

2.2 二酸化マンガンの還元

二酸化マンガンに硫酸を加えて加熱しながら、これに

過硫酸アンモニウムの結晶を少しずつ加えると二酸化マンガンは還元されて溶解し、溶液は無色になった。この反応は次式のように考えられる。

2.3 硫酸セリウム(IV)の還元

硫酸セリウム(IV)の硫酸溶液を加熱しながら、これに過硫酸アンモニウムの結晶を少しずつ加えるとセリウム(IV)の黄色は消失し、セリウム(III)の無色になった。この反応は次式のように考えられる。

2.4 酸化セリウム(IV)の還元

酸化セリウム(IV)に硫酸を加えて加熱しながら、これに過硫酸アンモニウムの結晶を少しずつ加えると酸化セリウムは溶解し、溶液は無色になった。この反応は次式のように考えられる。

2.5 重クロム酸の還元

重クロム酸カリウムの硫酸溶液を加熱しながら、過硫酸アンモニウムの結晶を少しずつ加えるとクロム(VI)の黄色からクロム(III)の青色に変化した。この反応は次式のように考えられる。

2.6 酸化クロムの還元

酸化クロム(VI)に硫酸を加え加熱しながら、これに過硫酸アンモニウムの結晶を加えると酸化クロム(VI)は溶解し、溶液はクロム(III)の青色に変化した。この反応は次式のように考えられる。

2.7 バナジン酸の還元

バナジン酸アンモニウムに硫酸を加え加熱しながら、過硫酸アンモニウムの結晶を加えるとバナジン酸は黄色から青色液に変化した。この反応は次式のように考えられる。

* 大阪工業技術試験所：大阪府池田市緑丘

2・8 酸化バナジウム(V)の還元

酸化バナジウム(V)に硫酸を加え、加熱しながら過硫酸アンモニウムの結晶を加えると酸化バナジウムは溶解し、溶液は青色になった。この反応は次式のように考えられる。

3 結 論

以上のように、過硫酸は高温において各種酸化剤に対しては還元剤として働くことを示した。これによって過硫酸を酸化剤として使用しようとするれば、まず常温で過硫酸塩を加えたのち加熱をはじめるべきで、いったん加熱してからの過硫酸塩の追加は許されないことである。たとえばマンガンの定量において、マンガン(II)を硝酸銀を触媒として過硫酸アンモニウムで過マンガン酸に酸化する際に、加熱をはじめると紅色の過マンガン酸ができるが、その段階で過硫酸アンモニウムを追加すると過マンガン酸が還元されてしまうことが説明できる。

さらにまた酸化セリウム(IV)、酸化クロム(VI)および酸化バナジウム(V)の分析においては、これらが硫酸には難溶であるので、従来塩酸、シュウ酸およびヨウ化カリウムなどの還元剤を添加して溶解されているが、これらは実験 2・4、2・6 および 2・8 のように過硫酸アンモニウムを添加することにより溶解できるものである。

☆

Reducing action of persulfuric acid. Isamu TSUBAKI (Government Industrial Research Institute, Osaka, Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka)

Although $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ shows weak oxidizing property at room temperature, it works as a strong oxidizing agent at higher temperature via H_2SO_5 to H_2O_2 finally and therefore it had been used only as an oxidizing agent. However, H_2O_2 oxidizes compounds of lower valency, while it reduces that of higher valency, namely it reduces oxidizing compounds and so $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, which converted to H_2O_2 at higher temperature is considered to react as a reducing agent towards oxidizing compounds. While H_2SO_4 was added to heat with KMnO_4 , MnO_2 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, CeO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , NH_4VO_3 and V_2O_5 , and then $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ was added, they were recognized to be reduced. Therefore, if $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ is used as an oxidizing agent, it should be heated after it is added at room temperature, however, in order to use it as a reducing agent, it should be added after it is heated.

(Received Feb. 24, 1967)

水銀(II)-EDTA によるチオアセト

アミドの間接キレート滴定

鷲塚 重成*

1 緒 言

チオアセトアミド(TAA と略記)と水銀から生ずる硫化水銀(II)の沈殿速度の大きいこと¹⁾、その溶解度のきわめて小さいことより、水銀を利用する TAA の間接滴定法を試みた。従来、TAA の定量法としてヨウ素²⁾、ヨウ素酸³⁾、次亜臭素酸⁴⁾による酸化還元滴定があるが、これらはその終点の決定に難点がある。また硫化物沈殿を介する定量法に、硫化亜鉛の沈殿を濾過し、濾液中の亜鉛をキレート滴定する間接滴定法があるが⁵⁾、分析感度または沈殿生成に加熱を要するなど、その適用範囲は制限される。

著者は TAA-重金属系の沈殿過程の追求のため、濃度の広い範囲にわたり精度のよい、かつ重金属と逐次滴定できる定量法を検討した。TAA に水銀(II)-EDTA を加えると、次の反応が定量的に進み EDTA を遊離する。

遊離した EDTA を亜鉛標準液で滴定するもので、TAA と反応する亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、鉛、カドミウム、銅が共存する場合、EDTA でその反応をマスクして水銀(II)-EDTA を加え、重金属と TAA を逐次滴定する。本法の諸条件を検討し、ほぼ満足できる結果が得られたので、ここに報告する。

2 実験方法

2・1 試薬溶液

TAA はアセトアミドと五硫化リンから合成し、精製して mp 111.0~112.5°C のものを用いた。水溶液は保存中徐々に分解してイオウを遊離するため、Bush らの調製法⁵⁾に従い、pH 5.0 の緩衝液(後述)に溶解し、チモールの小片を加えて分解を防ぎ、ファクターの減少を防止した。すなわち、TAA 0.376 g を緩衝液 250 ml に溶解して 0.02M とする。

水銀(II)-EDTA 溶液は和光純薬製特級の酢酸第二水銀 3.19 g と、同仁薬化製 EDTA 二ナトリウム塩の 4.47 g を水に溶解し、水酸化ナトリウムで pH を 10 に調整して全容積 1 l とした。この溶液は水銀について 0.01M、EDTA について 0.012M であるが、過剰の EDTA の濃度を亜鉛標準液で正確に求めておく。

* 北海道教育大学旭川分校化学教室：旭川市北門町 9 丁目