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、硫化亜鉛の沈殿を汙過し、汙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

亜鉛標準液は特級砂状亜鉛 6.537 g を過塩素酸に溶解し、全容積を 1 l として 0.1M とし、使用にあたり希釈して 0.01 および 0.0025 M とした。EDTA 0.01M 溶液は亜鉛標準液で濃度を標定した。ニッケル、コバルト、マンガン、カドミウム、鉛塩の溶液はそれぞれ 0.01 M とし、標準の亜鉛および EDTA 溶液で、pH 10 において直接または逆滴定により、BT 指示薬を使用して標定した。硫酸銅 0.01M 溶液は EDTA 溶液を用い、pH 10 において直接滴定により指示薬 PV を使用して標定した。

フタル酸緩衝液はフタル酸水素カリウム 5 g を水に溶解し、水酸化ナトリウムで pH を 5.0 に調整したのち、全容積を 1 l とした。アンモニア緩衝液は 1M 硝酸アンモニウム 200 ml と、1M アンモニア水 800 ml を混合して調製した。本緩衝液の pH は 20°C で 10.1 である。

2.2 操作

ビーカーに TAA 溶液をとり、アンモニア緩衝液 15 ml と水を加えて全量 50 ml とする。スターラーでかき混ぜながら、TAA に対し一定過剰の水銀(II)-EDTA 溶液を添加する。溶液はかっ色から黒かっ色に変わり、しだいに混濁し、かき混ぜを続けると、数分後に硫化水銀は微粒状に凝固して分散する。約 20 分後上澄みがまったく無色透明となるから、No. 5 B 濾紙で濾過し水で沈殿を洗浄する。濾液と洗液を合わせ、BT 指示薬を使用して過剰の EDTA を亜鉛標準液で滴定する。TAA が約 0.02 m mol 以下の場合には沈殿完成後、濾過せずそのまま水を加えて全量約 150 ml とし、亜鉛で滴定する。別にここに使用したものと同容積の水銀(II)-EDTA 溶液の亜鉛滴定値を求め、から試験値として先の滴定値より差し引き、TAA の量を求める。

TAA, m mol = 亜鉛標準液の濃度, m mol / ml

× (V_{滴定値} - V_{から試験値}) ml

滴定はすべて次の規格のビュレットを使用し、滴定誤

差を検討した。TAA が 0.02 m mol 以上の場合には全容量 25 ml、全目盛の長さ 49 cm のビュレット、0.02 m mol 以下の場合にはテフロン製コック付全容量 5 ml、全目盛の長さ 37 cm の自動マイクロビュレットである。

3 実験結果と考察

3.1 定量条件の検討

水銀(II)-EDTA の添加量と、沈殿反応の温度およびかき混ぜ時間による硫化水銀の沈殿量の変化を検討した。TAA を 0.1 ないし 0.01 m mol とし、アンモニア緩衝液 (2:1 により調製) 15 ml を加え、TAA に対する水銀のモル比が 1.2 ないし 5.0 となるように水銀(II)-EDTA 溶液を一定過剰に添加し、室温 20°C で沈殿させた。これらの結果は、亜鉛標準液の滴定値からみると、TAA はいずれも定量的に硫化水銀となって沈殿し、EDTA が遊離するものとしてとることができる。添加する水銀の量はモル比で TAA の 1.2 倍あればじゅうぶんである。60°C に加温して沈殿反応を行なうと、沈殿の凝固するまでのかき混ぜ時間はやや短縮されるが、室温反応に比べ沈殿粒子の熟成による濾過の容易さは異ならないので、特に加温の必要はない、また水銀(II)-EDTA 溶液添加後、5~60 分間の範囲でかき混ぜを継続した。溶液が微黄かっ色から黒色に混濁し、さらに硫化水銀が凝固するまでの時間は、TAA の濃度が小さいほど長い、スターラーでかき混ぜ、反応を促進すれば、かき混ぜ時間は水銀(II)-EDTA 溶液添加後 20 分でじゅうぶんである。

溶液のアンモニアの全濃度 $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4\text{NO}_3]$ をあらわす) を 0.3M とし、沈殿反応に及ぼす pH の影響を調べた。1M アンモニア水と 1M 硝酸アンモニウム溶液の混合比を変え、pH 7.2 より 10.5 までの範囲で各溶液の pH を調整し、室温における 20 分間のかき混ぜで、0.1 m mol の TAA を硫化水銀として沈殿させ

Table I Reproducibility of titration of thioacetamide

0.02M TAA taken (ml)	Chelatometrically				Potentiometrically† TAA found	
	TAA found		Standard deviation		$\bar{x}$, m mol c)	n d)
	$\bar{x}$, m mol c)	n d)	m mol e)	% f)		
10.00	0.1952a)	8	0.00047	0.24	0.1950	2
5.00	0.0971a)	8	0.00035	0.35	0.0980	1
2.00	0.0387a)	4	0.00022	0.57	0.0394	1
1.00	0.0195b)	4	0.00010	0.51	0.0196	1
0.50	0.0099b)	10	0.00015	1.5	0.0097	1
0.20	0.0041b)	4	0.00013	3.2	0.0038	1

Standard zinc solution : a) 0.01M, b) 0.0025M; c) Average or single value; d) No. of determinations;

e) Standard deviation, m mol = $\sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1}}$; f) Standard deviation, % = $\frac{100}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1}}$

† A modified Piazzzi's method, *Ann. Chim., Roma*, **52**, 45 (1962).

Table II Determination of thioacetamide in the presence of diverse ions

Added as	Metal ion			Thioacetamide		
	Taken (m mol)	Found (m mol)	Deviation (%)	Taken (m mol)	Found (m mol)	Deviation (%)
Zn(ClO ₄) ₂	0.2000	0.1995	-0.3	0.1952	0.1946	-0.3
"	0.2000	0.2000	0.0	0.00976	0.00980	0.4
NiSO ₄	0.2100	0.2095	-0.2	0.1952	0.1950	-0.1
"	0.2100	0.2109	0.4	0.00976	0.00942	-3.5
Co(NO ₃) ₂	0.1010	0.1015	0.5	0.1952	0.1950	-0.1
"	0.1010	0.1005	-0.5	0.00976	0.01000	2.5
MnSO ₄	0.2108	0.2108	0.0	0.1952	0.1960	0.4
"	0.2108	0.2108	0.0	0.00976	0.00925	-5.2
Cd(NO ₃) ₂	0.2320	0.2324	0.2	0.1952	0.1951	-0.05
"	0.2320	0.2322	0.1	0.00976	0.00950	-2.6
Pb(NO ₃) ₂	0.2106	0.2094	-0.6	0.1952	0.1955	0.15
"	0.2106	0.2089	-0.8	0.00976	0.00992	1.6
CuSO ₄	0.1010	0.1009	-0.1	0.1952	0.1957	0.25
"	0.1010	0.1008	-0.2	0.00976	0.00955	-2.1

た. pH メーターを使用して涙液の pH を測定したのち沈殿を洗浄し, 涙液洗液中の EDTA を滴定した. その結果, pH が小さいほど硫化水銀の生成速度は小さく, 特に pH 7.2 の涙液は放置してもしだいに混濁するので, pH 7.2 の涙液の滴定はできなかった. pH が 8.0 以上では, 20 分間のかき混ぜで硫化水銀は定量的に沈殿した. なお pH が 8.0 から 10.2 までの範囲では, 沈殿が微粒状に凝固して沈降し, その涙過も速いが, pH が 10.2 以上となると, 涙過のおそい凝塊となって沈殿する. 次に溶液のアンモニア緩衝液の濃度の影響をみるため, 0.2 および 0.004 m mol の TAA をとり, アンモニア緩衝液 (2.1 により調製) を 5 ないし 20 ml の範囲に加え, 沈殿時のアンモニアの全濃度を 0.1 ないし 0.4 M に変化させ, 定量値の再現性を検討した. 溶液の pH は 9.8 ないし 9.9 に保たれた. これらの結果は, TAA が 0.2 m mol のときは, アンモニアの全濃度が 0.2 M 以上であれば, かき混ぜ 20 分以内に沈殿は凝固した. TAA が 0.004 m mol のときは, アンモニアの全濃度が 0.3 M 以上であれば 20 分以内に沈殿は凝固し, 微粒状に分散するので, この場合涙過せず滴定しても指示薬の変色はじゅうぶんに認められた. しかしアンモニアの全濃度が 0.3 M 以下では, 30 分以上かき混ぜても沈殿は凝固しなかった.

沈殿の涙過を容易にし, かつ沈殿量の少ないときは涙過せずに, 以後の BT 指示薬を使用するキレート滴定のできるため, 以上の検討より次の実験条件を定めた. アンモニアの全濃度を少なくとも 0.3 M, すなわち溶液の全体積 50 ml 中に濃度 1 M の緩衝液 (2.1 により調製) を 15 ml 添加し, pH を 9.5 ないし 10.0 の範囲に保ち, 水銀(II)-EDTA 溶液を一定過剰に添加し, 室温で

約 20 分間かき混ぜる. 以後のキレート滴定ではアンモニア緩衝液の全濃度が 0.3 M では高いので, 涙液と洗液を適宜希釈してアンモニアの全濃度を約 0.1 M とする. 本操作により, 0.004 ないし 0.2 m mol の範囲に TAA を採取し定量値の再現性を検討した. 以上の結果と電位差滴定法*との比較を Table I に示した. TAA 0.2 m mol について標準偏差は約 $\pm 0.25\%$, 0.004 m mol について約 $\pm 3\%$ の標準偏差をもって定量できた.

3.2 硫化物をつくる金属イオンと TAA の逐次滴定

定性分析第 2, 4 属の陽イオンのうち, カドミウム, 鉛, 銅, 亜鉛, ニッケル, コバルト, マンガンと TAA を含む溶液の逐次滴定法を検討した. アンモニア性溶液で TAA による亜鉛, ニッケル, コバルト, マンガンの硫化物の沈殿速度は室温で小さいので, 硫化水銀の生成を妨害しないが, 遊離する EDTA はこれらの金属とキレートをつくるから, 2.2 に述べた定量操作によって TAA を間接滴定することはできない. カドミウム, 鉛, 銅は室温でも硫化物の沈殿速度が比較的大きいので, これらが TAA と共存すれば, 金属の一部は硫化物として沈殿し, 本法の適用を妨害する. なお亜鉛, ニッケル, コバルト, マンガン, カドミウム, 鉛, 銅の沈殿反応は EDTA によってマスクされる^{5)~8)}. これらの事実に基づき, あらかじめ一定過剰の EDTA を加えて共存金属の硫化物生成をマスクし, 過剰の EDTA を亜鉛標準溶

* Piazzini の電位差滴定法⁹⁾を一部変更して, 次の方法によった.

電極: Ag₂S-カロメル, 緩衝液: Na₂B₄O₇-NaOH, pH 10, 濃度 0.008 M, 滴定標準液: 0.01 M Hg(II)-EDTA

液で滴定したのち (ただし亜鉛は EDTA 溶液で直接滴定した), 水銀(II)-EDTA 溶液を添加して TAA の間接滴定を行なった. 共存金属の滴定後, アンモニアの全濃度が約 $0.3M$ となるよう, 緩衝液を適宜に追加した. 亜鉛, ニッケル, コバルト, マンガン, カドミウム, 鉛の滴定は BT 指示薬を使用した. また銅は PV 指示薬を使用し, EDTA と硫酸銅標準溶液で逆滴定した. これらの結果を Table II に示す.

Table II において, 金属イオンおよび TAA について, 採取量と定量値の差を採取量に対するパーセント偏差で表わしたが, 0.1 または 0.2 m mol の共存金属は約 0.5% 以内で滴定できた. 0.2 m mol の TAA について偏差は約 0.5% 以内, 0.01 m mol の TAA については約 5% 以内の偏差となり, 金属の共存しない場合に比較すると, 逐次滴定の影響で偏差はやや増大した.

(昭和 41 年 2 月, 本会北海道支部研究発表会において一部講演)

文 献

- 1) D. C. Taylor, D. M. Smith, E. H. Swift: *Anal. Chem.*, **36**, 1924(1964).
- 2) C. N. Reilley ed.: "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation", Vol. 1, p. 340(1960), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 3) A. Claeys, H. Sion, A. Campe, H. Thun: *Bull. Soc. Chim. Belges*, **70**, 576 (1961); *Chem. Abstr.*, **56**, 10916 (1962).
- 4) K. Lesz, H. Wiczorkiewicz, T. Lipiec: *Chem.*

Anal. (Warsaw), **6**, 1033 (1961); *Chem. Abstr.*, **57**, 55 (1962).

- 5) D. G. Bush, C. W. Zuehlke, A. E. Ballard: *Anal. Chem.*, **31**, 1368 (1959).
- 6) M. Piazzzi: *Ann. Chim., Roma*, **52**, 45 (1962).
- 7) H. Flaschka: *Z. anal. Chem.*, **137**, 107 (1952).
- 8) H. Flaschka: *Chemist-Analyst*, **44**, 2(1955).

☆

Indirect chelatometric titration of thioacetamide with Hg(II)-EDTA. Shigenari WASHIZUKA (Asahikawa Branch, Hokkaido University of Education, Hokumomcho, Asahikawa-shi, Hokkaido)

A precise method for the chelatometric titration of thioacetamide(TAA) with mercury(II)-ethylenediaminetetraacetate has been described. Hg(II)-EDTA solution was added in excess to a sample solution of TAA buffered to pH 10 with ammonia and ammonium nitrate. The concentration of the buffer in the sample solution ($[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4\text{NO}_3]$) was at about $0.3 M$, and stirring was continued for 20 minutes. The reaction was found to occur quantitatively at pH above 8.0, according to the following equation:

The titrimetric determination of TAA was based on the filtration of mercuric sulfide, and on the subsequent titration of the EDTA liberated with a standard solution of 0.01 or $0.0025 M$ zinc perchlorate. Eriochrome Black T was used as an indicator. For 0.2 m mol TAA in the sample, a standard deviation of the determination was found to be $\pm 0.25\%$, and for 0.004 m mol TAA, $\pm 3\%$.

In the presence of Zn, Ni, Co, Mn, Cd, Pb, or Cu, these metals were titrated with EDTA, and TAA was then determined by the method described above.

(Received Mar. 6, 1967)