- 2) R. Pribil, V. Vesely : *ibid.*, **11**, 1319 (1964).
- 3) R. Pribil, V. Vesely : *ibid.*, **11**, 1545 (1964).
- 4) 上野景平：“キレート滴定法”，p. 198 (1956)，(南江堂)。
- 5) T. A. Bohigian, Jr., A. E. Martell : *Inorg. Chem.*, **4**, 1264 (1965).

☆

Chelometric titration with TTHA. Atsuko ITO and Keihei UENO (Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki, Fukuoka-shi)

Chelometric titration of various metal ions with TTHA (Triethylenetetraminehexaacetic acid) can be performed in quite similar way as that with EDTA. The color changes of indicators are, however, sluggish in general, and some of them give end points hardly distinguishable.

As suggested by Pribil, the mixture of metal ions which react with TTHA in the ratio of 1 : 1 and 2 : 1

(metal : ligand), respectively, may be titrated selectively. In the mixture of calcium and magnesium taken as the first case, however, it was unsuccessful to find an optimum condition which was common for both ions. Among the other combinations of metal ions such as the mixtures of calcium with nickel, zinc and cadmium, the mixtures of cerium with lead, zinc and mercury, and the mixtures of lanthanum with lead, zinc and cobalt, a satisfiable result was obtained only in the mixture of lanthanum and mercury.

In order to evaluate the TTHA titration, the theoretical titration curves of calcium and magnesium were derived by calculations using the equilibrium data of 1 : 1, 2 : 1 and 3 : 1 complexes, as well as monohydrogen and di-hydrogen complexes. Somewhat sluggish color change of the indicator near the end point is explained by the increase of pM at the earlier stage of titration.

(Received Sept. 25, 1967)

溶解度差を利用するヨウ素イオンとヨウ素酸イオン 混合物の電流滴定

武者 宗一郎*，池田 早苗，西田 義郎**

ヨウ素イオンとヨウ素酸イオンを両者共存のまま，示差的に定量する電流滴定法を提案する。ヨウ素イオンとヨウ素酸イオンはともに銀イオンと反応し銀塩として沈殿するが，常温の水に対する溶解度に格段の差があることと，ヨウ化銀はうすいアンモニア性溶液に難溶性であるが，ヨウ素酸銀は易溶性であることに基づき，回転白金電極を指示電極，S. C. E. またはヨウ化水銀 (II) 電極を対極とする短絡電流滴定法によって，両イオンを定量する 2 種類の方法について検討を加えた。

常温の水に対する溶解度差を利用する方法は簡単ではあるがやや精度がわるく，一方アンモニア水に対する溶解度差に基づく方法は 2 回の滴定を必要とするが，精度においてすぐれているという特長を持っている。

1 緒 言

ヨウ素酸塩の代表的製法¹⁾の一つとして，ヨウ化物の水溶液を電解酸化する方法がある。また一般にヨウ化物とヨウ素酸塩は共存することが多いので，両者の混合物を共存状態のまま定量する方法を確立することは，工業的にも意義が大きいと考えられる。

ヨウ素イオンまたはヨウ素酸イオンの個々の定量法²⁾

は数多くあるが，共存する両者を迅速簡易に定量する方法は少ない。岩崎らは比色法によるこれらの定量法³⁾を報告しているが，回転白金電極を用いた電流滴定法によって，これらの混合物を示差的に銀滴定する方法は報告されていない。

著者らはさきに溶解度差を利用する電流滴定法によってチオシアン酸イオンとシアン酸イオンの混合系などの定量方法⁴⁾を検討し，その結果を報告した。今回はヨウ素イオンとヨウ素酸イオンが銀イオンと反応して生成するヨウ化銀とヨウ素酸銀の常温の水またはアンモニア水に対する溶解度に格段の差があることに着目し，両者を電流滴定する方法を検討した。

* 大阪府立大学工学部応用化学科：大阪府堺市百舌鳥梅町 4 丁目

** 徳島大学工業短期学部応用化学科：徳島市南常三島町 2 丁目

ヨウ素イオンの電流滴定については Laitinen^ら5), Kolthoff^ら6) の報告にあるように, アンモニアアルカリ性, 中性および酸性の広い pH 領域にわたって銀滴定が可能である. しかしヨウ素酸イオンは銀イオンと反応して生成するヨウ素酸銀の水に対する溶解度が大きい⁷⁾ため, 常温の水溶液としては正確な滴定ができないので, まずヨウ素酸イオンの滴定条件について検討を加え, 引き続きヨウ素イオンとヨウ素酸イオンの混合系に対する定量方法を検討した.

2 装置, 試薬および実験方法

2.1 装 置

既報⁴⁾ とほぼ同様のものを用いた. 白金電極の前処理なども同様な方法によった. なお被滴定液の温度調節には小松電子の電子恒温循環装置 “Coolnics” CTE-1A 型を用いた. 5°C 以下に冷却して滴定する場合は, 滴定セルを氷水中に浸しながら行なう⁴⁾ことも可能であった.

2.2 試 薬

0.1F ヨウ化カリウム溶液: 和光純薬の試薬特級ヨウ化カリウムを再蒸留水に溶解し, Volhard 法で標定したものを原液とし, これを適当にうすめて使用した.

0.1F ヨウ素酸カリウム溶液: 日本理化学薬品の標準試薬ヨウ素酸カリウムを 110°C で恒量になるまで乾燥したのち, 計算量をはかりとり, 20°C の再蒸留水に溶解して調製した.

1F アンモニア水: 和光純薬の試薬特級アンモニア水をうすめて用いた.

その他の試薬はすべて特級品を用いた.

2.3 実験方法

200 ml のかっ色の滴定セルに一定量のヨウ化カリウム溶液とヨウ素酸カリウム溶液をはかりとり, 支持電解質と所要試薬を添加し, 再蒸留水を加えて全量を 100 ml とする. これに回転白金微小電極 (600~1000 rpm) と硝酸カリウム-寒天塩橋をそう入し, マイクロアンメーターをはさんで飽和カロメル電極またはヨウ化水銀 (II) 電極⁸⁾と短絡する. 硝酸銀標準液を精密ビュレットより適当量滴加するごとにマグネティックスターラーでじゅうぶんかき混ぜたのち止め, 指針の静止を待って指示電流を読み, 電流滴定曲線を描いて終点を求める. 2 成分を逐次滴定する場合には滴定条件 (温度, 有機溶媒, ゼラチン, pH など) を変えて引き続き同様に滴定して第二の終点を求める.

3 実験結果および考察

3.1 ヨウ素酸イオンの電流滴定

3.1.1 温度の影響 0.1F ヨウ素酸カリウム溶液

10 ml を正確にはかりとり, 支持電解質として 1F 硝酸カリウム 10 ml を加え, 0.5% ゼラチン溶液 4 ml と再蒸留水を添加して全量を 100 ml とする. この試料溶液の温度を適当に調節したのち, 回転白金電極と S. C. E. を用いて 0.1F 硝酸銀標準液で電流滴定した結果を Fig. 1 に示す.

いずれの場合にも滴定の初期 (0.1F 硝酸銀約 1 ml 添加するまでの間) にかかなり大きな指示電流が認められるが, これを過ぎるとほぼ一定の値を示すので, スターラーでじゅうぶんかき混ぜて指針が落ち着いてから電流値を読みとり電流滴定曲線を作成した.

Fig. 1 Effect of temperature on the amperometric titration curves of iodate ion

100 ml of 0.01F KIO₃, 0.1F KNO₃, 0.02% gelatin,
× 31°C, Δ 11°C, ○ 5°C

Fig. 1 のように被滴定液の温度が 31°C の場合には, 明確な滴定曲線が得られず, 正確な滴定は不可能であった. これはヨウ素酸銀の溶解度が高いため生じた銀イオンの還元電流によるものと考えられるので, 滴定時の温度を下げて滴定を試みた. 11°C の場合には 4% 前後の負の誤差を伴うが明確な終点を示すことがわかった. さらに温度を下げて 5°C で滴定すると明確な滴定曲線が得られ, 誤差も約 1% の負の終点が得られることが明らかになった. ただし, 滴定温度を低くするとヨウ素酸イオンと銀イオンの反応速度が小さく, 滴定の初期に極大現象が生じ, 滴定時間が相当長くなる傾向が認められた. この点については別に報告する予定である. したがってヨウ素酸イオンを常温で直接銀滴定することは困難であるが, 5°C 以下に冷却して滴定するとやや負の誤差を伴うが定量可能なことが明らかになった.

3.1.2 ゼラチン添加の効果 2 個の滴定セルに 0.1

F ヨウ素酸カリウム溶液 10 ml と支持塩として 1F 硝酸カリウム溶液 10 ml をはかり取り、一方には再蒸留水を加えて 100 ml とし、他方には 0.5% ゼラチン溶液 4 ml と再蒸留水を加えて 100 ml とする。両者を約 3°C に冷却しながら 0.1F 硝酸銀標準液でそれぞれ電流滴定すると、Fig. 2 のような滴定曲線が得られた。

Fig. 2 Effect of gelatin on the amperometric titration curves of iodate ion

100 ml of 0.01F KIO_3 , 0.1F KNO_3 , at 3°C,
○ Without gelatin (1), ● With 0.02% gelatin (2)

ゼラチンを添加しない場合には曲線 (1) のように滴定の初期からかなり大きな残余電流が認められ、終点も計算値と比べてやや大きな負の誤差を与えた。一方、0.02% のゼラチンを添加した場合には曲線 (2) のようになり、残余電流も比較的小さく、終点も計算値に近い結果が得られることが明らかになった。これはゼラチンの保護コロイド作用によってヨウ素酸銀に基づく還元電流が抑制されるためではないかと考えられる。ゼラチン添加量についても検討したが、0.01% では効果が少なく、また 0.05% 以上の場合にも特に良好な結果は得られず、けっきょく、0.02~0.03% が最適であることを実験的に確認した。

3.1.3 有機溶媒添加の効果 0.1F ヨウ素酸カリウム溶液 10 ml, 1F 硝酸カリウム溶液 10 ml および 0.5% ゼラチン溶液 4 ml をはかり取り、これに一定量の有機溶媒を添加したのち再蒸留水を加えて全量を 100 ml とする。0.1F 硝酸銀標準液を用いて常温でこれを滴定し、有機溶媒添加の効果を検討した。その結果を Fig. 3 に示す。

曲線 (1) は有機溶媒を添加しない場合の滴定曲線で、

Fig. 3 Effect of organic solvent on the amperometric titration curves of iodate ion

100 ml of 0.01F KIO_3 , 0.1F KNO_3 , 0.02% gelatin at 21°C, △ Without organic solvent (1), ○ 25 vol% methanol (2), ● 40 vol% methanol (3), × 35 vol% ethanol (4)

比較のために示したものである。メタノールを添加した場合には (2) および (3) のようになり、25% 添加の場合にはかなりの負の誤差を伴い、なおぶじょうぶであるが、40% 添加すれば約 1% の負の誤差で定量できた。

またエタノール添加の場合は曲線 (4) のようになり、35% 添加すれば 1% 以内の負の誤差で定量できることがわかった。エタノールの添加量は 30~40% が適当でこれ以上用いても好結果は得られなかった。

したがって、有機溶媒としてはメタノール、アセトン (Table I) も使用可能であるが、30~40% のエタノール

Table I Amperometric titrations of iodate ion under various conditions

Concentration (F)			Gelatin (%)	Organic solvent (vol%)	Temp. (°C)	Relative error† (%)
IO_3^-	Ag^+	KNO_3				
0.01	0.1	0.1	0.02	—	17	-5.1
"	"	"	"	—	10	-3.4
"	"	"	"	—	3	-0.9
"	"	"	—	—	3	-2.8
"	"	"	0.02	30% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	18	-0.8
"	"	"	"	35% "	12	-0.7
"	"	"	"	" "	3	-0.5
"	"	"	—	" "	"	-2.1
"	"	"	0.02	40% "	8	-0.8
"	"	"	"	" CH_3OH	13	-0.9
"	"	"	"	" $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	16	-1.8
0.005	0.1	0.1	"	—	3	-1.4
0.002	"	"	"	—	"	-3.2
0.001	"	"	"	—	"	Impossible

† Average of 4 determinations

ルを添加するのが最適であることが明らかになった。なお有機溶媒をこの程度添加しても気泡が発生して滴定に悪影響を及ぼすという傾向は認められなかった。

3.1.4 ヨウ素酸イオンの定量結果 ヨウ素酸イオンを種々の条件下で滴定した結果を Table I に示す。

Table I から明らかなように, ヨウ素酸イオンを常温で正確に直接滴定することは不可能であるが, 0.02% のゼラチン存在下, 低温 (5°C 以下) で滴定するか, また常温では 30~40% のエタノールまたはメタノールを添加して滴定することによって精度よく定量することができた。

またヨウ素酸イオンの滴定可能な濃度下限は $2 \times 10^{-3} F$ 程度までで, $10^{-3} F$ になると明確な終点を示さなくなることが実験的に明らかになった。

3.2 ヨウ素イオンとヨウ素酸イオン混合物の電流滴定

3.2.1 水に対する溶解度差を利用する方法 ヨウ化銀とヨウ素酸銀の常温の水に対する溶解度差に基づくもので, ヨウ素イオンが比較的高温 (20~35°C) でも精度よく銀滴定できるのに対し, ヨウ素酸イオンは前述のように低温 (5°C 以下) で滴定するか, またはエタノールなどの有機溶媒を添加して, 溶解度を下げないと精度よく滴定できないという性質を利用し, 高温時のヨウ素酸銀の解離による指示電流によってヨウ素イオンの終点を求めようとする方法である。

(1) 分析操作と滴定曲線: 分析操作の 1 例を示すと次のようになる。滴定セルに 0.1 F ヨウ化カリウム溶液 10 ml, 0.1 F ヨウ素酸カリウム溶液 10 ml, および支持電解質として 1 F 硝酸カリウム溶液 10 ml をとり, 再蒸留水を加えて全量を 100 ml とする。この試料溶液につき常温で 0.1 F 硝酸銀標準液を用いて, 回転白金電極と S. C. E. による短絡電流滴定を行なう。

滴定曲線は Fig. 4 のように, ヨウ素イオンの当量点付近まで指示電流はほとんど流れず, これを過ぎるとほぼ直線的な増加を示す。これらの指示電流をプロットしてヨウ素イオンの終点を求めたのち, 0.5% ゼラチン溶液 5 ml を加えて約 3°C に冷却し (または 60 ml のエタノールを添加して 20°C 前後で) 滴定を続けるとヨウ素酸イオンの当量点付近から指示電流が増加しはじめ, 過剰の銀イオンによって直線的な増加を示すのでヨウ素酸イオンの終点が求められる。Fig. 4 において A がヨウ素イオンの終点を示し, B がヨウ素イオンとヨウ素酸イオンの合計量の終점에相当するので, ヨウ素酸イオンは B-A から求められる。

Fig. 4 Successive amperometric titration curve of the mixture of iodide and iodate ion

100 ml of 0.01 F KI, 0.01 F KIO₃, 0.1 F KNO₃, 0.02% gelatin, I⁻=A, IO₃⁻=B-A

(2) 支持電解質の吟味 (pH の影響): 支持電解質として 0.1 F 硝酸カリウム溶液を用いて pH 6.6~6.8 でヨウ素イオンとヨウ素酸イオンの混合溶液を逐次電流滴定すると, 一般にヨウ素イオンには正の誤差を生じ, ヨウ素酸イオンには負の誤差を生ずる傾向が認められた。両者の混合液をほぼ中性で長時間放置すると黄色に着色してくることと, 酸をわずかに添加してもかっ色になることから, (1) 式のように反応してヨウ素を遊離し, これがヨウ素イオンとともに銀イオンと反応してヨウ化銀を生成するため, ヨウ素イオンの滴定値が大きくなり, その分だけヨウ素酸イオンの定量値が小さくなるものと考えられる。

以上のような現象が認められたので, 硝酸カリウムのほかに硝酸アンモニウム, 酢酸アンモニウムおよび酢酸ナトリウムを支持電解質として滴定し, 被滴定液の pH の影響を検討した。その結果を Table II に示す。

Table II から明らかなように, 0.1 F 硝酸アンモニウムを支持電解質とする場合には, ヨウ素イオンの正の誤差が最も大きくなるとともにヨウ素酸イオンの負の誤差も大きくなる傾向が認められた。酢酸アンモニウムまたは酢酸ナトリウムを用いた場合には, 一般に両者の誤差がそれぞれ小さくなる傾向はあるが, 硝酸カリウムを支持電解質にする場合と大差は認められなかった。一方, pH 8 以上のアルカリ側では銀イオンの拡散電流が得られにくくなるので, 支持電解質としては硝酸カリウム,

Table II Successive titrations of iodide and iodate ion

Concentration (F)			Media	pH	Relative error (%)†		Remarks
I ⁻	IO ₃ ⁻	Ag ⁺			I ⁻	IO ₃ ⁻	
0.01	0.01	0.1	0.1F NH ₄ NO ₃	5.6	+2.2	-3.0	Cooling for IO ₃ ⁻
"	"	"	" KNO ₃	6.6	+1.2	-1.8	"
"	"	"	" CH ₃ COONH ₄	7.0	+0.9	-1.0	"
"	"	"	" CH ₃ COONa	7.8	+0.5	-1.3	"
0.001	0.01	0.1	0.1F KNO ₃	6.7	-0.6	-1.3	"
0.002	0.01	0.1	0.1F KNO ₃ +35% C ₂ H ₅ OH	—	+0.2	-0.8	Adding C ₂ H ₅ OH for IO ₃ ⁻

† Average of 4 determinations

酢酸アンモニウム、および酢酸ナトリウムなどが適当で、pH は 6.6~7.8 程度で滴定すべきであると考えられる。

3.2.2 アンモニア水に対する溶解度差を利用する方法

ヨウ化銀がアンモニア水に難溶性であるのに対して、ヨウ素酸銀が易溶性であるため、これらの混合物をアンモニア性で電流滴定すると、ヨウ素酸イオン（または塩素イオン、臭素イオンなど）の妨害を受けることなくヨウ素イオンを定量することができる。続いて被滴定液を中性にして滴定すれば、ヨウ素酸イオンをも定量できるものと考えられる。しかしここでは精度よく両者を定量する目的で、同一試料溶液を別に分取し硝酸カリウム、ゼラチンおよびエタノールを添加してほぼ中性溶液を調製し、冷却したのち滴定してヨウ素イオンとヨウ素酸イオンの合計量を求める方法を用い、2回の滴定によって両者を定量する方法を検討した。

(1) アンモニア性溶液におけるヨウ素酸イオンと共存するヨウ素イオンの電流滴定：分析操作の1例を示すと次のようになる。0.1F ヨウ化カリウム溶液と 0.1F ヨウ素酸カリウム溶液をそれぞれ 10 ml はかりとって滴定セルに入れ、1F 硝酸カリウム溶液と 1F アンモニア水各 10 ml と 0.5% ゼラチン溶液 4 ml を添加し、再蒸留水を加えて全量を 100 ml とする。これに回転白金電極とヨウ化水銀 (II) 電極を用いる短絡電流滴定法⁸⁾を適用し、0.1F 硝酸銀標準液で滴定する。

滴定曲線は Fig. 5 の (1) のようになり、当量点付近まで指示電流はほとんど流れないが、これを過ぎると銀アンモニウム錯イオンの拡散電流によって直線的な増加を示すので、ヨウ素イオンの終点 (A) を求めることができる。

定量結果は Table III のようになる。

Table III から明らかなように、ヨウ素酸イオンが 10 倍以上共存しても 0.1F アンモニアアルカリ性で電流滴定すれば、ほとんどその影響を受けることなくヨウ素イ

Fig. 5 Amperometric titration curves of the mixture of iodide and iodate ion

● 100 ml of 0.01F KI, 0.01F KIO₃, 0.1F KNO₃, 0.1F NH₄OH, 0.02% gelatin at 20°C, Reference: HgI₂ electrode (1); ○ 100 ml of 0.01F KI, 0.01F KIO₃, 0.1F KNO₃, 0.02% gelatin, 35 vol% ethanol at 4°C, Reference: S. C. E. (2), I⁻=A, IO₃⁻=B-A

Table III Determination of iodide ion in ammoniacal solutions in the presence of iodate

Concentration (F)					Temp. (°C)	Relative error† (%)
I ⁻	IO ₃ ⁻	Ag ⁺	KNO ₃	NH ₃ aq.		
0.01	—	0.1	0.1	0.1	15	-0.4
"	0.01	"	"	"	16	-0.3
"	0.005	"	"	"	"	+0.2
0.005	0.01	"	"	"	"	-0.5
0.001	"	"	"	"	13	-0.7
"	"	0.01	0.01	"	"	-0.5
"	0.001	"	"	"	"	-0.2
0.0001	0.01	0.001	"	"	"	+6.8

† Average of 3 determinations

オンを定量することができた。またヨウ素イオンの濃度が 10⁻³F 以下の場合には、被滴定液のアンモニア濃度は 10⁻³F 以下にしたほうが精度のよい結果を与えた。

(2) 中性溶液におけるヨウ素イオンとヨウ素酸イオ

Table IV Determination of the total amount of iodide and iodate ion

Concentration (F)				Organic solvent (vol%)	Temp. (°C)	Relative error (%)†		
I ⁻	IO ₃ ⁻	Ag ⁺	KNO ₃			I ⁻ + IO ₃ ⁻	I ⁻	IO ₃ ⁻
0.01	0.01	0.1	0.1	—	3	-0.8	-0.3	-1.3
"	"	"	"	20% C ₂ H ₅ OH	3	-0.6	-0.3	-0.9
"	"	"	"	30% "	3	-0.3	-0.3	-0.3
"	"	"	"	40% "	4	+0.1	-0.3	+0.5
"	0.005	"	"	" "	5	-0.4	+0.2	-1.6
0.001	0.01	"	"	35% "	3	-0.7	-0.7	-0.6
0.0001	"	"	"	" "	3	-0.8	+6.8	-0.9
0.01	"	"	"	40% (CH ₃) ₂ CO	4	-0.2	-0.3	-0.1

† Average of 3 determinations

ンの合計量の電流滴定: 分析操作の 1 例を次に示す. 0.1F ヨウ化カリウム溶液と 0.1F ヨウ素酸カリウム溶液を各 10 ml はかりとって滴定セルに入れ, 1F 硝酸カリウム 10 ml, 0.5% ゼラチン溶液 4 ml およびエタノール 35 ml を添加し, 再蒸留水を加えて全量を 100 ml にする. この被滴定液を 5°C 以下に冷却したのち, 回転白金電極と S. C. E. を用いる短絡電流滴定法によって 0.1F 硝酸銀標準液で滴定する. 滴定曲線は Fig. 5 の (2) のように当量点付近までの電流増加はわずかであるが, これを過ぎると過剰の銀イオンの拡散電流によって直線的な増加を示す. したがって, 2 直線の交点 (終点 B) からヨウ素イオンとヨウ素酸イオンの合計量が求められる. 被滴定液の体積補正も試みたが, その影響はほとんど認められなかった. 定量結果を Table IV に示す.

Table IV のように, 有機溶媒を添加しなくても 5°C 以下の低温で滴定すればかなりの精度で定量することができる. しかし, 20~40% のアルコールまたはアセトンを添加して低温で滴定したほうが計算値に近い結果が得られる傾向が認められたので, 比較的小さい溶液の場合には有機溶媒の存在下で冷却したのち滴定することが望ましい.

4 結 語

ヨウ素イオンとヨウ素酸イオンの混合液を電流滴定法によって簡単に銀滴定する方法を確立した. 水に対する溶解度差を利用する方法は, ヨウ素イオンの滴定を常温で行ない, 続いてヨウ素酸イオンを滴定するときには冷却して低温で滴定するか, またはアルコールなどの有機溶媒を添加したのち滴定するだけでよい. この方法はやや再現性がわるいがじゅうぶん実用可能である. アンモニア水に対する溶解度差を利用する方法はヨウ素酸銀がアンモニア水に易溶性であることに基づくもので, 100 倍以上のヨウ素酸イオンと共存する微量のヨウ素イオン

をも容易に精度よく定量できるという特長を持っている.

(昭和 40 年 11 月, 日本分析化学会第 14 年会において講演)

文 献

- 1) 化学大辞典編集委員会編: “化学大辞典”, 9 巻, p. 451 (1962), (共立出版).
- 2) F. P. Treadwell, W. T. Hall: “Analytical Chemistry”, 8th Ed., Vol. 2, p. 389, 615, 617 (1935).
W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell: “Applied Inorganic Analysis”, p. 589, 591 (1953), (John Wiley and Sons Inc., New York).
上野景平: “キレート滴定法”, p. 207 (1956), (南江堂).
館 勇, 永田美之助, 竹盛欣男: “分析化学講座”, 4-B, p. 835 (1953), (共立出版).
石橋雅義: “定量分析実験法”, 普通編, p. 472 (1953), (富山房).
- 3) 岩崎岩次, 内海 諭, 米原範伸: 日化, **85**, 36 (1964).
- 4) 池田早苗, 西田義郎: 本誌, **13**, 133 (1964).
池田早苗, 西田義郎: 同上, **13**, 433 (1964).
池田早苗, 西田義郎, 吉田 武: 同上, **13**, 690 (1964).
武者宗一郎, 池田早苗: 同上, **14**, 795 (1965).
池田早苗, 西田義郎: 同上, **15**, 610 (1966).
- 5) H. A. Laitinen, W. P. Jennings, T. D. Parks: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 355, 358 (1946).
- 6) I. M. Kolthoff, J. T. Stock: *Analyst*, **80**, 860 (1955).
- 7) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane: “Polarography”, 2nd Ed., Vol. II, p. 898 (1965), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 8) I. M. Kolthoff, W. E. Harris: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 161 (1946).

☆

Amperometric argentometry of a mixture of iodide and iodate utilizing the difference in solubilities. Sôichirô MUSA*, Sanae IKEDA and Girô NISHIDA** (*College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Mozuume-cho, Sakai-shi, Osaka-fu; **Technical College of Tokushima University, Minamijosanjima-machi, Tokushima-shi)

Short-circuit amperometric titrations of a mixture of iodide and iodate with silver nitrate solutions using a rotating platinum wire electrode (1000 rpm) have been investigated at zero applied potential with an S. C. E. or a mercuric-mercuric iodide electrode.

Two methods were proposed of which one (I) is based on the difference in solubilities of silver iodide and silver iodate in an aqueous solution, and the other (II) is based on the difference in their solubilities in a dilute ammoniacal solution.

(I). Suspended silver iodide does not cathodically depolarize the rotating platinum electrode due to its low solubility, while silver iodate readily gives rise to a cathodic current because of its much greater solubility in an aqueous solution at the potential of S. C. E. Iodide in a neutral supporting electrolyte such as potassium nitrate, ammonium acetate or sodium acetate can therefore be titrated with silver nitrate at room temperature (*ca.* 20°C) in the presence of iodate. Iodate can then be titrated in the presence of 0.02% gelatin after cooling the solution below 5°C, or by adding organic solvent such as ethanol (30~40 vol.%) at room temperature to decrease the solubility of

silver iodate. The possible determining ranges of concentration were 0.001~0.01 *F* for iodide and 0.002~0.01 *F* for iodate. The relative errors were about $\pm 2\%$.

(II). Silver iodate dissolves in a dilute (0.1 *F*) ammonia water, while silver iodide essentially does not. Iodide in the presence of iodate can therefore be titrated in a dilute ammoniacal solution by amperometry with a rotating platinum electrode and silver nitrate solution at the potential of mercuric iodide electrode, using the indicator current of silver ammonium complex. The total amount of iodide and iodate is determined by titration in a neutral supporting electrolyte below 5°C, in the presence of 0.02% gelatin and 30~40 vol.% ethanol at the potential of S.C.E. The determining range of concentration of iodide in the presence of iodate was 0.0001~0.01 *F*. The relative errors for 0.001~0.01 *F* iodide were about $\pm 0.5\%$. The total amount of iodide and iodate in the concentration range of 0.002~0.02 *F* was determined with the error of about $\pm 1\%$.

(Received Sept. 29, 1967)

く形波ポーラログラフ法による鉄鋼およびアルミニウム中の微量マンガンの定量

須藤 恵美子， 大河内 春乃*

トリエタノールアミン-水酸化ナトリウム 支持塩を用いるく形波ポーラログラフ法による鉄鋼とアルミニウム中の微量マンガンの定量法について検討した。

試料は過塩素酸に溶解後，トリエタノールアミンおよび水酸化ナトリウムを加え室温で約 25 分空気を吹き込みマンガンを酸化し，ポーラログラフ測定を行なう迅速法である。銅およびコバルトの約 25 倍量の共存は問題ない。

定量下限は，鉄鋼中のマンガンは 0.001% で，アルミニウム中のマンガンは 0.002% である。

1 緒 言

マンガンのポーラログラフ法による定量は直流ポーラログラフ法による報告^{1)~6)}が数多く見られるが，そのうち金属中のマンガンの定量法としては鉄鋼，コバルト，ニッケル⁷⁾中の報告があるのみで，いずれも感度がわるい。藤永ら⁸⁾によるく形波ポーラログラフ法を用いる硫酸第二鉄アンモニウム中の微量マンガンの定量の報告があるのみである。

そこで著者らはく形波ポーラログラフ法によりアルカリ性トリエタノールアミンの支持塩の濃度を種々検討し，鉄鋼中の 0.001% マンガンを鉄の共存のもとで簡単に定量することを得た。これを交流ポーラログラフ法で行なうと，いくらか感度が落ち，0.004% まで定量できる。

また本支持塩のトリエタノールアミンはアルミニウムに対し良好なキレート剤である¹¹⁾ことからアルミニウム中のマンガンの定量を研究し，アルミニウム-トリエタノール錯塩がマンガンの電極反応に影響しないことを確かめ，アルミニウム中の 0.002% のマンガンを定量する

* 科学技術庁金属材料技術研究所：東京都目黒区中目黒 2 丁目