速 報

クロム (VI) の酸化反応を用いる EDTA による還元剤の吸光光度 定量

山本 勝巳, 大橋弘三郎*

(1969 年 9 月 6 日受理)

6 価のクロムであるクロム酸イオン, 重クロム酸イオンは通常 EDTA と反応しないとされている。また 3 価のクロムもその反応はきわめておそい¹⁾。

著者らはクロム (VI) が EDTA と共存する際, アスコルビン酸, ハイドロキノン, 亜硫酸塩, チオ硫酸塩などが存在すると, クロム (III) が生成し, このものは EDTA とすみやかに反応することを見いだした。生成したクロム (III)-EDTA キレートは $395\text{m}\mu$ および $550\text{m}\mu$ に吸収極大をもつ吸収曲線を与える。アスコルビン酸, ハイドロキノン, 亜硫酸塩, チオ硫酸塩などを用いても同じような吸収曲線が得られた。

Fig. 1 にクロム (III) を pH 3.5 で EDTA と反応させたときの吸光度の時間による変化を示した。曲線 (1), (2), (3) によって明らかにクロム (III) が EDTA と反応する際の温度の影響がみられる。室温ではクロム (III)-EDTA の生成量はきわめて少ない。今, 室温でクロム (VI) をアスコルビン酸で還元し, 生成したクロム (III) が EDTA と反応したとき生じたクロム (III)-EDTA キレートに基づく吸光度を曲線 (4) で示した。

この際, クロム (VI) とアスコルビン酸との酸化還元反応において $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の 1 mol がアスコルビン酸の 3 mol と当量関係にあるので, 還元により生成されたクロム (III) の量は Fig. 1(4) においてアスコルビン酸の採取量が $2.00 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ であることよりクロム (III) として $1.33 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ となる。

反応が完全に進行すれば同じモル濃度のクロム (III)-EDTA キレートが生成する。さきに実験 (3) においては用いたクロム (III) の量は $4.80 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ であり, 反応は完全に進行していると考えられるので, 同濃度のクロム (III)-EDTA キレートが生成していると思われる。

* 茨城大学理学部化学科: 水戸市文京 2 丁目

Fig. 1 Effect of warming time on absorbance of the mixed solution of chromium ion and EDTA

—○— EDTA: $6.00 \times 10^{-3}\text{mol/l}$, Cr^{3+} : $4.80 \times 10^{-3}\text{mol/l}$, Buffer soln. (Acetate), pH=3.5; --●-- EDTA: $6.00 \times 10^{-3}\text{mol/l}$, Ascorbic acid: $2.00 \times 10^{-3}\text{mol/l}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $1.00 \times 10^{-3}\text{mol/l}$, Buffer soln. (Acetate), pH=3.5; (1) Room temperature; (2) Heating for 10 minutes at 50°C ; (3) Heating for 10 minutes at $80\sim 90^\circ\text{C}$; (4) Room temperature; (5) Calculated from the absorbance (4) to the same concentration of Cr (III)-EDTA chelate in (3)

る。そこで比較のために曲線 (4) の示す吸光度を $4.80 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ のクロム (III)-EDTA キレートが生じた場合に換算して吸光度を示すと曲線 (5) のようになる。120 分経過後のその値は実験 (3) の $80\sim 90^\circ\text{C}$, 10 分加熱によって得られた吸光度にほぼ近く, クロム (VI) をアスコルビン酸のような還元剤によって還元した場合にはクロム (III) が非常に速く EDTA と反応することを示すものと考えられる。

Fig. 2 にアスコルビン酸 $3.75 \times 10^{-4} \sim 1.80 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ と変化させたときのクロム (III)-EDTA による吸光度の測定に基づく検量線を示した。この吸光度値は酸化還元反応の当量関係からアスコルビン酸の還元によって生成するクロム (III) が EDTA と完全に反応したとして計算した吸光度の値と良好な一致を示した。

クロム (III) とアミノポリカルボン酸類との反応はおそいとされているが, 著者らのように還元により生成させたクロム (III) はすみやかに反応が進行する。その反応を利用して還元性物質の光度定量が可能である。

クロム (III) とアミノポリカルボン酸類との反応がおそい原因としてクロム (III) に配位した水分子の置換速度²⁾が非常に小さいためと考えられる。著者らは本法の

Fig. 2 Calibration curve for L-ascorbic acid

EDTA : 6.08×10^{-3} mol/l; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: 8.50×10^{-4} mol/l;
pH 3.5 (acetate buffer)

ようにクロム (VI) の状態からクロム (III) の状態に還元した直後において水分子がクロム (III) に配位する前にアミノポリカルボン酸類とクロム (III) を反応させれば反応はすみやかに進行するものと考えている。

文 献

- 1) 上野景平：“キレート滴定法”，p. 247 (1959)，

(南江堂)。

- 2) F. Basolo, R. G. Pearson : “Mechanisms of Inorganic Reactions”, 2nd Ed., p. 152 (1967), (John Wiley and Sons, Inc., New York).

☆

Spectrophotometric determination of reducing agents utilizing the newly reduced trivalent chromium and EDTA. Katsumi YAMAMOTO and Kousaburo OHASHI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Ibaraki University, Bunkyo, Mito-shi)

It has been related hitherto that trivalent chromium reacts very slowly with EDTA and sexivalent chromium does not react with it.

The authors have found that, if trivalent chromium is newly prepared by reducing sexivalent chromium with a suitable reducing agent, it reacts rapidly with EDTA and subsequently forms Cr (III)-EDTA complex which shows absorption peaks at 395 m μ and 550 m μ . Consequently, reducing agents such as ascorbic acid, hydroquinone, sulfite and thiosulfate can be determined indirectly by measuring absorbance at 555 m μ .

It is considered that the very slow reaction of Cr^{3+} with polyaminocarboxylic acids may be due to the slow rate of exchange reaction of water molecules coordinated to chromium ion, which makes it reasonable that the newly reduced trivalent chromium ion reacts rapidly with EDTA.

(Received Sept. 6, 1969)