ヨウ素デンプン反応によるヨウ素イオンの微量滴定

穂積 啓一郎，水野 謹吾*

ヨウ素イオン検液に少量のヨウ素エタノール溶液を加えデンプンで発色せしめたものを硝酸銀規定液で脱色するまで滴定する微量ヨウ素イオン定量法につき検討した。結論として $0.01 \sim 0.0001N$ のヨウ素イオン検液 10 ml に $0.3 \sim 0.4\text{ ml}$ の 0.1% ヨウ素エタノール溶液を加え，デンプンで発色せしめたのち， $0.01N$ 硝酸銀で脱色するまで滴定するのが最適で， $\pm 0.02\text{ ml}$ 程度の精度で定量が可能である。

1 緒 言

ヨウ素デンプン反応を利用したヨウ素イオンの滴定には，すでに Koltthoff の方法¹⁾があり，検液中のヨウ素イオンを酸性でヨウ素酸カリウムまたは過マンガン酸カリウムにより一部酸化し，遊離するヨウ素でデンプンを発色せしめ，これを硝酸銀規定液で脱色するまで滴定することがおこなわれているが，この方法では検液中のヨウ素イオンがヨウ素デンプンの発色に必要なだけ遊離ヨウ素に酸化されるので，微量滴定では残留イオン量が減少し滴定値が理論よりかなり低くなる傾向がある。

著者らは前報²⁾において，ある限度範囲の遊離ヨウ素を添加したヨウ化カリウム規定液は硝酸銀規定液と実用上当量関係にあることを述べたが，これは逆にヨウ素イオンを含む検液に適量のヨウ素およびデンプンを加え発色せしめておき，硝酸銀規定液で脱色するまで滴定すれば検液中のヨウ素イオンが定量可能であることになる。よって著者らは $0.01 \sim 0.0001N$ 程度のヨウ素イオン検液約 10 ml をつくり，これに 0.1% ヨウ素エタノール溶液 $0.3 \sim 0.4\text{ ml}$ およびデンプンを加え発色せしめ， $0.01N$ 硝酸銀液で滴定したところきわめて正確にヨウ素イオンの定量が可能であった。

2 試 薬

a) $0.01N$ 硝酸銀液：標定した $0.1N$ 硝酸銀液を 10 倍に希釈するか，または純度 99.9% 以上の特級硝酸銀を 100°C で真空乾燥後その 849.5 mg を正確にとりメスフラスコで 500 ml とする。

b) 0.1% ヨウ素エタノール溶液：硝酸銀を加え蒸留した特級エタノール約 100 ml に特級ヨウ素 0.1 g を溶解し，かっ色びんに貯える。

c) 1% デンプン液：前報参照²⁾。

3 滴定操作法

$0.01 \sim 0.0001N$ のヨウ素イオンを含む中性または弱酸性の検液約 10 ml をつくり， 50 ml の三角フラスコに入れ，これに 0.1% ヨウ素エタノール溶液 $0.3 \sim 0.4\text{ ml}$ および 1% デンプン液数滴を加え発色せしめ， $0.01N$ 硝酸銀液で滴定する。当量点の手前で検液は濃藍色から青緑色となり，最後に脱色してヨウ化銀および遊離ヨウ素の淡黄色となって持続する点を終末点とする。本法は塩素イオン，臭素イオンなど難溶性銀塩をつくるものまたは還元剤の存在下には応用できない。

4 本滴定法の動作に関する実験的考察

4.1 概 論

ヨウ素イオンを含む検液にヨウ素を添加した場合，液内では両者が結合して三ヨウ素イオンが形成されていると考えられ³⁾，これをデンプンで発色せしめ，硝酸銀で滴定してゆくとまずヨウ素イオンはヨウ化銀となって沈殿し，同時に三ヨウ素イオンも破壊されてヨウ化銀および遊離ヨウ素となり検液は脱色する。この際の変色はもちろん添加ヨウ素量の多いほど鮮明となるが，前報²⁾に述べたようにヨウ素の加水分解によるヨウ素イオンの増大をきたし，滴定値が増加するおそれがある。また添加ヨウ素量が微にすぎるとヨウ素デンプンの発色が不十分であって当量点以前で脱色し滴定値を小さく見積る危険があるので，検液量および添加ヨウ素量にはある実用上の制限が存在する。

4.2 添加ヨウ素量についての検討

前報において述べたように，もっともよく利用される滴定値 5 ml 付近においては $0.01N$ ヨウ化カリウム液中にヨウ化カリウムの $1/50 \sim 1/10$ 量のヨウ素を添加した場合が適当であったが，この状態で検液中加入えられ

* 京都大学薬学部：京都市左京区吉田近衛町

たヨウ素量を概算すると 0.2~0.8 mg となる. したがってこの状態を本報のようにヨウ素イオンの銀滴定に再現しようとすれば, ヨウ素イオンを含む検液 10 ml に対しヨウ素の 0.1% エタノール溶液 0.2~0.8 ml を添加すればよいことになる.

今正確な 0.01N ヨウ化カリウム液 5.00 ml を取り, 水を加えて約 10 ml とした検液に異なる量の 0.1% ヨウ素エタノール溶液を添加し, さらにデンプン液で発色させたものにつき, 0.01N 硝酸銀規定液での滴定値を調査すると Table I のようになった.

この数値によると 0.1% ヨウ素エタノール溶液 0.2~0.6 ml 添加の場合がほぼ実用範囲であってこれはさきに述べた予想量 0.2~0.8 ml と大体一致する.

つぎに著者らはこのヨウ素エタノール溶液添加量 0.2

~0.6 ml の範囲において, 検液中のヨウ素イオン量と硝酸銀規定液の消費量との量的関係を吟味した. すなわち 0.01N ヨウ化カリウム液を種々の量取り, それぞれに水を加えて約 10 ml の検液をつくり, これにヨウ素エタノール溶液およびデンプン液を加えて 0.01N 硝酸銀液で滴定した. その結果を Table II に示す.

Table II によれば 0.1% ヨウ素エタノール溶液添加量は 0.3~0.4 ml が最適であって, これ以上では滴定値が大きくなると当量点を理論より低く見積る傾向があり, またこれ以上では空試験値が増大して滴定値の過大をまねくおそれがある. 一般的傾向として本法では滴定値の小さいところでは理論当量点よりやや高く, 滴定値の大きいところではやや低い傾向を示すのであって, 前者はヨウ素の加水分解によるヨウ素イオンの生成, 後者は液量増加の影響とみなされるが, ヨウ素エタノール溶液添加量 0.3~0.4 ml ではいずれの影響も実用上無視できる程度である. 滴定値を 8 ml 以下に限り, 要求精度を ± 0.03 ml 程度に落せば 0.2~0.5 ml 添加しても十分実用になる.

本研究にあたり終始御指導を賜わった京都大学薬学部富田真雄教授ならびに原稿の御校閲を戴いた宇野豊三教授に深甚の謝意を表する.

文 献

- 1) 高木誠司: “定量分析の実験と計算”, 第 II 巻, p. 245 (1952), (共立).
- 2) 穂積啓一郎, 水野謹吾: 本誌, 9, 952 (1960).

Microtitration of iodide ion with silver nitrate.
Keiichiro HOZUMI and Kingo MIZUNO (Faculty of Pharmacy, Kyōto University)

A sample solution containing a small amount of iodide ion was treated with ethanolic solution of iodine and starch for its coloration and this was titrated for its decolorization with 0.01N standard silver nitrate solution. An addition of 0.3~0.4 ml of 0.1% iodine-ethanol solution gave the best result when the concentration of iodide ion in the sample solution was below 0.01N and the volume of the sample solution was 10 ml. In general, the method showed a tendency to give some increased error on the upper or lower range of titration values. However, by selecting the titration values between 0.5 to 8 ml, a fairly accurate result of determination could be obtained even with the use of 0.2~0.5 ml iodine-ethanol solution.

(Received June 67, 1960)

Table I Titrations with 0.01N AgNO_3 on 5.00 ml of 0.01N KI containing different amounts of free iodine

0.1% I_2 ethanolic soln. (ml)	Titrants (ml)			Means (ml)
0.05	4.94	4.93	4.93	4.93
0.10	4.96	4.96	4.95	4.96
0.20	4.99	4.98	4.99	4.99
0.30	5.00	5.00	5.00	5.00
0.40	5.00	4.99	5.00	5.00
0.50	5.00	5.01	5.00	5.00
0.60	5.02	5.01	5.01	5.01
0.70	5.03	5.02	5.03	5.03
0.80	5.07	5.06	5.06	5.06
0.90	5.10	5.10	5.10	5.10
1.00	5.10	5.11	5.11	5.11

Table II Titrations with 0.01N AgNO_3 on 10 ml KI solutions containing different amounts of free iodine

0.01N KI added (ml)	0.1% I_2 ethanolic soln. (ml)				
	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
0.00	0.01	0.01	0.02	0.03	0.04
0.10	0.11	0.11	0.12	0.13	0.14
0.20	0.21	0.21	0.22	0.22	0.24
0.40	0.40	0.41	0.42	0.43	0.44
0.60	0.60	0.60	0.62	0.63	0.63
0.80	0.81	0.80	0.81	0.82	0.83
1.00	1.00	1.00	1.01	1.02	1.03
2.00	2.00	2.00	2.00	2.01	2.02
4.00	3.99	4.00	4.00	4.01	4.02
6.00	5.98	6.00	6.00	6.00	6.00
8.00	7.98	7.99	7.99	8.00	8.01
10.00	9.96	9.98	9.99	9.99	10.00