(日本化学会誌, 1973, p. 71~74)

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムおよびその銅(II)

錯体を用いる銀(I)イオンの間接キレート滴定

(1972 年 3 月 14 日 受理)

中 村 俊 夫*

銀(I)イオンをつぎの二つの操作(AおよびB)により定量した。

操作Aの原理: 銀(I)と $(DDC)_2Cu$ 錯体中の銅(II)との交換反応後, 遊離した銅(II)をEDTAで滴定する。操作Bの原理: 銀(I)試料溶液に一定過剰量の $(DDC)Na$ および一定過剰量の銅(II)を加え, 生成する $(DDC)Ag$ および $(DDC)_2Cu$ 沈殿を濾過したのち, 過剰の銅(II)をEDTAで滴定する。

操作A: 0.01 mol/l $(DDC)_2Cu$ クロロホルム溶液 10 ml を入れた 100 ml の分液漏斗に, クロロホルム 10 ml , 銀(I)試料溶液およびリン酸一水素ナトリウム-クエン酸系緩衝溶液 ($\text{pH } 5.0$) 10 ml を入れる。水溶液相の全容を水で正確に 30 ml にする。約 15 分間ふりまぜたのち, 約 10 分間静置する。水溶液相から正確に一定量 ($15 \sim 20 \text{ ml}$) をエルレンマイヤーフラスコにとる。メタノール 10 ml を加え, さらに水で 30 ml に希釈してPANを指示薬とし, 0.001 mol/l EDTAで滴定する。

操作B: 銀試料溶液を水で 25 ml にうすめて, $4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ $(DDC)Na$ の 10% メタノール水溶液 5 ml を加える。約 10 分間静置後 $(DDC)Ag$ 沈殿を濾過, 洗浄し, 濾液に $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の銅(II)溶液 5 ml を加える。約 10 分間静置したのち, $(DDC)_2Cu$ 沈殿を濾過し, $\text{pH } 4.0$ の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液を用いて洗浄する。この濾液にメタノール 20 ml を加えてこの溶液中の銅(II)をPAN指示薬存在下で 0.01 mol/l EDTAで滴定する。

操作Aによって $0.05 \sim 6 \text{ mg}$ の銀(I)が, また操作Bによって $6 \sim 14 \text{ mg}$ の銀(I)が定量できる。

1 緒 言

銀(I)イオン(以下銀(I)と略記する, 他のイオンも同様)はEDTAとのキレート生成定数 ($\log K=7.3$) が小さいので, EDTAによる直接または逆滴定は困難である。Flaschka¹⁾はつぎの反応で遊離するニッケル(II)をEDTAで滴定して銀(I)を間接的に定量した。

また, 小松ら²⁾はジエチルジチオカルバミン酸銅【以下 $(DDC)_2Cu$ と略記する】を懸濁させた水溶液に銀(I)を加えてふりまぜて, (1)式の反応後生成した $(DDC)Ag$ および残った $(DDC)_2Cu$ を濾別したのち, 遊離した銅(II)をEDTAで滴定し, 銀(I)を間接定量した。

この方法では, 3 mg の銀(I)の交換反応に約 120 分を必要とし, さらに多量ではこれ以上の長時間を必要とする。著者は反応

時間を短くし, 濾別操作を省くために $(DDC)_2Cu$ クロロホルム溶液を用いる方法を検討した。さらに, 銀(I)溶液に一定過剰量のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム $\{(DDC)Na\}$ を加えて $(DDC)Ag$ を生成させたのち, 加えた $(DDC)Na$ と当量の銅(II)を加えて $(DDC)_2Cu$ 生成後に残った銅(II)をEDTAで滴定する方法を検討し, 割合多量の銀(I)を間接定量することができた。

2 試 薬

$(DDC)_2Cu$ クロロホルム溶液: 既報²⁾と同様にして 0.01 mol/l ($F=1.00$) の $(DDC)_2Cu$ クロロホルム溶液を調製し, 褐色ビンに入れて冷蔵庫に保存した。

銀(I)水溶液: 特級硝酸銀から調製した。濃度はMohr法により標定し, 必要に応じて希釈して使用した。

EDTA溶液: ドータイトEDTA 0.01 mol/l ($F=1.0001$) 溶液を必要に応じて希釈した。

緩衝溶液: 0.2 mol/l リン酸一水素ナトリウム- 0.1 mol/l クエン酸系で所要のpH溶液を調製した。また, $\text{pH } 4.0$ の酢酸-酢酸ナトリウム系のものも用いた。

滴定終点指示薬: ドータイトPANを用いた。

3) 野村俊明, 伊藤佳代子, 中村俊夫, 小松寿美雄, 日化, 1972, 44.

* 信州大学理学部化学教室, 松本市旭

1) H. Flaschka, *Mikrochem. ver Mikrochim. Acta*, 40, 21 (1952); H. Flaschka, F. Huditz, *Z. Anal. Chem.*, 371, 104(1952).

2) 小松寿美雄, 北沢千和, 畑中 恣, 日化, 85, 435(1964).

銅(Ⅱ)溶液：特級硫酸銅を再結晶し 2×10^{-2} mol/l ($F=1.00$) 硫酸銅(Ⅱ)水溶液を調製した。

(DDC)Na 溶液：定量操作Bで用いるために、特級品をそのまま 10% メタノール水溶液に溶かして 4×10^{-2} mol/l ($F=1.00$) 溶液を調製し、安全のために褐色ビンに入れ、密せんにして保存した。

3 定量操作

3.1 操作A：6 mg 以下の銀(Ⅰ)の定量法

(DDC)₂Cu 錯体の銅(Ⅱ)と銀(Ⅰ)との交換反応を利用する定量条件を検討した。0.01 mol/l (DDC)₂Cu クロロホルム溶液 10 ml⁴⁾ を 100 ml 分液漏斗にとり、クロロホルム 10 ml⁵⁾、pH 5.0 のリン酸-水素ナトリウム-クエン酸系緩衝溶液 10 ml および銀(Ⅰ)溶液を加え、さらに水を補って全容を正しく 30 ml にする。この溶液をシェーカーで約 15 分間ふりまぜて約 10 分間静置する。水溶液相から正確に 15 ml ないし 20 ml を 100 ml 三角フラスコに分取し、メタノール 10 ml、さらに水を補って全容を約 30 ml にする。これを PAN を指示薬とし、マイクロビュレットを用いて EDTA で滴定し、赤色から黄色への変色点を終点とする⁶⁾。得られた滴定値からつぎの当量関係を用いて銀量を計算する。

$$0.001 \text{ mol/l EDTA } 1 \text{ ml} \equiv 0.06354 \text{ mgCu} \equiv 0.21574 \text{ mgAg} \quad (2)$$

一方、銀(Ⅰ)の含有量が 0.1 mg 以下の場合には分離したクロロホルム相を水で 2 回ほど洗浄し、前に分離した水相に洗液を加える。遊離した銅(Ⅱ)を含むこの全水溶液相を滴定するとよい。

3.2 操作B：6~14 mg の銀(Ⅰ)の定量法

銀(Ⅰ)溶液を 100 ml ビーカーにとって水を加えて約 25 ml にし、 4×10^{-2} mol/l (DDC)Na の 10% メタノール水溶液 5 ml⁷⁾ を加えて (DDC)Ag を沈殿させる。約 10 分間静置したのち、濾紙 No. 5 C を用いて濾過し、水で十分洗浄する。濾液と洗液を合わせたものに 2×10^{-2} mol/l 硫酸銅(Ⅱ)溶液 5 ml⁸⁾ を加える。銅(Ⅱ)は過剰の (DDC)Na と反応し (DDC)₂Cu として沈殿する。約 10 分間静置後にこの沈殿を濾紙 No. 5 C で濾過し、pH 4.0 の酢酸-酢酸ナトリウム系緩衝溶液で十分洗浄する。濾液に約 20 ml のメタノールを加える。濾液中の銅(Ⅱ)を PAN 指示薬を用いて 0.01 mol/l EDTA で滴定する。(2)式における銅(Ⅱ)と銀(Ⅰ)との当量関係を用いて銀(Ⅰ)量が求められる。なお、本定量法において、(DDC)Na 溶液はごくわずかずつ変化するもので、(DDC)Na とまったく当量の銅(Ⅱ)を採取することは不可能である。したがって (DDC)Na 量よりは当量的にやや過剰の銅(Ⅱ)を加える。一方、銀(Ⅰ)を除いて他は同様に操作⁹⁾

- 4) 銀(Ⅰ)に対して(1)式の当量関係よりも相当過剰の銅(Ⅱ)を含む。
- 5) 生成した (DDC)Ag 沈殿をクロロホルム相により多く抽出して水溶液相を澄明にするために加える。
- 6) 上野景平, “キレート滴定法(第 13 版)”, 南江堂 (1969) p. 253.
- 7) 銀(Ⅰ)に対して一定過剰量の (DDC)Na を含む。
- 8) 加えた (DDC)Na と反応して (DDC)₂Cu を生成するために要する当量の銅(Ⅱ)を含む。
- 9) (DDC)Ag の生成はないので濾過操作を必要としない。

して空試験値を求め、これを実際の EDTA 滴定値から減じて補正する。実際には上記硫酸銅溶液 5 ml よりは 1, 2 滴を余計に加えた。

4 実験結果と考察

4.1 (DDC)Na 溶液および (DDC)₂Cu 錯体の安定性

(DDC)Na の水溶液は常温でも安定とはいえないで、きわめて徐々に分解¹⁰⁾して白色物質が沈降し、濃度が変化する。しかし、(DDC)Na を約 10% メタノール水溶液に溶かせば 3 日後でもその変化が 1.5% 以内で安定であった。このメタノールは後の滴定時に妨害にならない。一方、定量操作Bで生成する (DDC)₂Cu 沈殿の濾過するまでの静置時間を 5 分、10 分、15 分と変えてみたが、静置時間の違いによる定量値への影響はなかった。

4.2 (DDC)₂Cu 錯体中の銅と銀(Ⅰ)との交換反応におよぼすフリマゼ時間の影響

銀(Ⅰ) 1.000 mg を含む溶液をとり、0.01 mol/l (DDC)₂Cu クロロホルム溶液 5 ml および水を加えて全容を 30 ml にし、シェーカーによるフリマゼ時間を順次変えて反応させたのち、静置してクロロホルム相を分離する。このクロロホルム相を 2 回ほど水で洗浄し、前に分離した水相に洗液を加える。遊離した銅(Ⅱ)を含むこの水溶液相に pH 5.0 の緩衝溶液 10 ml、メタノール 10 ml を加え PAN を指示薬として滴定した。その結果を表 1 に示す。

(DDC)₂Cu がふりまぜ中に解離⁹⁾をして銅(Ⅱ)を遊離することが考えられるので、表中における EDTA 滴定値は銀(Ⅰ)を除いて他は同様に操作した溶液を EDTA で滴定して得られる空試験値を差し引いた値である。たとえば、表 1 においてフリマゼ時間が 30 分では空試験値は 0.01 ml であった(3 回のくり返し実験の平均値)。フリマゼ時間は約 10 分間でよいが、安全のために以後 15 分間とした。

一方、交換反応後の水溶液相から一定量 (15~20 ml) を分取して滴定する操作を行なったが、表 1 の結果と一致した。なお、反応後分取するまでの静置時間は約 10 分間とした。

4.3 交換反応時の pH の影響

銀(Ⅰ) 1.000 mg をとり、4.2 の操作にしたがい、pH を順次変えて交換反応におよぼす pH の影響を検討した結果を表 2 に示す。ただし、滴定は一定量を分取する方法によった。pH 2.2 ではふりまぜ後の水溶液相が若干白くにごり¹¹⁾、2 相の分離が不完全であったが、pH 3.0~8.0 ではよい結果が得られた。

しかし、pH 5.0 で交換反応を行なわせると、PAN を指示薬として滴定するさいに pH を再調整する必要がないばかりでなく、

Table 1 Effect of shaking time (Ag⁺ 1.000 mg)

Shaking time (min)	0.001 mol/l EDTA Used corrected (ml)	Ag ⁺ Found (mg)	Error (mg)
5	4.41	0.951	-0.049
10	4.58	0.988	-0.012
20	4.58	0.988	-0.012
30	4.56	0.984	-0.016

10) 上野景平, “キレート適定法(第 13 版)”, 南江堂 (1969) p. 172.

11) 生成した (DDC)Ag 沈殿が水に不溶であって、これが完全にクロロホルム相に抽出されないため。

Table 2 Effect of pH (Ag 1.000 mg)

pH	0.001 mol/l EDTA (ml)		Ag ⁺ Found (mg)	Error (mg)
	Blank	Used corrected		
2.2	0.00	4.54	0.979	-0.021
3.0	0.01	4.60	0.992	-0.008
4.0	0.00	4.58	0.988	-0.012
5.0	0.01	4.60	0.992	-0.008
6.0	0.00	4.60	0.992	-0.008
7.0	0.00	4.60	0.992	-0.008
8.0	0.00	4.64	1.00 ₁	+0.00 ₁

のちに述べるように滴定時の共存イオンの影響に対しても有利であるので、以後は pH 5.0 で実験を行なうことにした。

4.4 2 回の過渡操作の理由

表3の定量結果に示されたように、銀(I)量が多くなると負誤差が大きくなるので、つぎの定量法を検討した。

(DDC)Ag と (DDC)₂Cu の沈殿生成を 10 分間の間隔をおいて順次行なって両沈殿をいっしょに過渡、洗浄し、過渡液中の銅(II)の滴定を試みた。銀(I)採取量を変えてみたが、いずれも銀定量値に相当大きな負誤差を生じた。たとえば、銀(I) 9.813 mg のときは約 15% の負誤差になった。それで、(DDC)Ag 沈殿生成後約 10 分間静置して凝集させてから過渡し、過渡液に銅(II)溶液を加えて 3.2 の操作Bによるとき良好な定量結果が得られた。ときには (DDC)Ag 沈殿の完全過渡ができなくて、過渡液がわずかに白濁気味になることもあるが、これは滴定値に影響を与えない。

さて、(DDC)Ag を含む溶液に銅(II)を加えたときに生ずる負誤差の原因として、つぎの交換反応で銅(II)を消費するためとは考えられない。

これは、Bode¹²⁾ や Eckert¹³⁾ が報告しているようにキレート生成能の大小を示す定性的系列では $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+}$ であり、また小松ら²⁾、服部ら¹⁴⁾および Kreimer ら¹⁵⁾の報告からも推定できる。さらに、別につくった (DDC)Ag 沈殿を水に懸濁させたものに銅(II)を加えてふりまぜたのち、クロロホルムで抽出してもクロロホルム相は褐色に呈色しないし、また (DDC)Ag を過渡した過渡液中の銅(II)を EDTA で滴定すると、加えた銅(II)量に相当する滴定値が得られたことなどからも推定できる。操作Bにおいて (DDC)Ag 沈殿と過剰の (DDC)Na が共存しているところに銅(II)を加えると、(DDC)Ag が核となってこの表面にさらに (DDC)₂Cu が沈殿するときに、銅(II)が一部沈殿内部に包みこまれることが考えられる。このことは、この沈殿混合物および銅(II)を含む水溶液にクロロホルムを加えて (DDC)₂Cu を抽出し、クロロホルム相と水溶液相を分離したのち、クロロホルム相を 3 回ほど洗浄し、洗液を合わせた水溶液相を EDTA で滴定すると、ほぼ定量値に近い銅(II)の滴定値が得られたことか

Table 3 Determination of silver(I) by means of method A

Ag ⁺ Taken (mg)	Concentration of EDTA (mol/l)	Used corrected (ml)	Ag ⁺ Found (mg)	Error (mg)
0.050	0.001	0.22	0.048	-0.002
0.100	0.001	0.44	0.095	-0.005
0.200	0.001	0.90	0.19 ₄	-0.00 ₆
0.300	0.001	1.36	0.293	-0.00 ₇
0.400	0.001	1.80	0.388	-0.012
1.000	0.001	4.58	0.988	-0.012
2.000	0.001	8.98	1.93 ₇	-0.06 ₃
4.000	0.005	3.66	3.94 ₈	-0.05 ₂
6.000	0.005	5.32	5.73 ₉	-0.26 ₁
8.000	0.005	7.10	7.65 ₉	-0.34 ₁
10.000	0.005	8.80	9.49 ₃	-0.50 ₇

Table 4 Determination of silver(I) by means of procedure B

Ag ⁺ Taken (mg)	0.01 mol/l EDTA Used corrected (ml)	Ag ⁺ Found (mg)	Error (mg)
5.888	2.77	5.97 ₆	+0.08 ₈
7.850	3.70	7.98 ₂	+0.13 ₂
9.813	4.58	9.88 ₁	+0.06 ₈
11.78	5.51	11.8 ₉	+0.1 ₁
13.74	6.35	13.7 ₀	-0.0 ₄

ら推定される。この場合 (DDC)Ag がクロロホルムに抽出されずに水溶液相に残存する状態で滴定しても差し支えない。

4.5 定量結果

本法によって定量した結果を表3および表4に示す。銀(I)量が 0.1 mg 以下の場合には全水溶液相について滴定する方法によった。

表3からわかるように銀(I)量が多くなるほど負誤差が大きくなる。これはフリマゼ時間の不足とも考えられたので銀(I) 4.000 mg を用いて、フリマゼ時間を 60 分間、75 分間としてみたが、滴定値はあまり増加しなかった。また、銀(I)量が 0.05 mg より少量の場合には定量的な滴定値が得られなかった。一方、銀(I) 1.000 mg に対し、8 回のくり返し実験を行なった定量結果の平均値は 0.987₈ mg であり、その変動係数は 0.26% で再現性は良好であった。

また、表4からわかるように、定量操作Bにおいては誤差が正に傾向がある。これは、(DDC)Ag 生成後およびこの沈殿を過渡洗浄する時間内に、銀(I)と反応せずに残る過剰の (DDC)Na が光分解するためとも考えられる。しかし、光分解が起こるにしても (DDC)Na が過渡紙を通過する以前のことである。このことは石英セルに (DDC)Na 水溶液をとり、紫外線を照射したところ、270 nm 前後にある (DDC)Na の双頭の極大吸収ピークの吸収が急激に減少し、約 330 nm に新たな弱い吸収が出現したのに対し、(DDC)Na 水溶液を暗所に保存したものと、白色試薬ビンに入れたままで紫外線を照射したもの、および白色試薬ビンに入れたままで放置した溶液が同様にゆるやかな吸光度の減少を示したことから推定した。しかし、この正誤差は本定量法の誤差範囲内である。

12) H. Bode, *Z. Anal. Chem.*, 142, 414(1954); H. Bode, *ibid.*, 157, 414(1957).

13) G. Eckert, *ibid.*, 155, 23(1957).

14) 服部只雄, 黒羽敏明, 分析化学, 11, 723(1962).

15) S. E. Kreimer, A. S. Lomekhov, A. V. Stogova, *Zh. Anal. Khim.*, 17, 674(1962); *Anal. Abstr.*, 10, 2608(1963).

5 共存イオンの影響

銀 (I) 1.000 mg をとり、銀 (I) 以外のイオンを共存させて定量操作 A における定量値に与える影響を検討したのが表 5 である。銀理論値に対して $\pm 3\%$ の誤差を与えるイオン量を許容量とし、定量値の誤差が正または負に対し + または - の記号を付した。

Table 5 Effect of diverse ions (Ag^+ 1.000 mg, method A)

Ion	Added as	Tolerance limit	Note
$\begin{pmatrix} \text{CH(OH)COO}^- \\ \\ \text{CH(OH)COO}^- \end{pmatrix}^{2-}$	$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$	380 μg	—
CH_3COO^-	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	>10 mg	—
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	trace	—
CN^-	KCN	30 μg	—
SCN^-	KSCN	20 μg	—
Hg^{2+}	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	40 μg	+
Pd^{2+}	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	190 μg	+

なお、Bode¹²⁾ や Eckert¹³⁾ らおよび小松ら²⁾ によるカルバミン酸キレート生成能の強さから考えて、水銀 (II)、パラジウム (II) 以外に金 (III)、白金 (IV) も妨害することになるが、この両イオンの水溶性化合物は、塩化物やシアニ化物であって共存イオンの影響を検討するには不適當であるので検討しなかった。ニッケル (II) は DDC 錯体中の銅 (II) と銀 (I) の交換反応に影響をおよぼさないことがわかった。したがって、ニッケル (II)

よりもキレート生成能の弱い陽イオンの共存は妨害しないことになる。また、PAN 指示薬を用いる EDTA 滴定时に妨害するイオンのマスキング法はすでに成書に記載されているので省略する。

つぎに定量操作 B の場合については表 5 に示す陰イオンも妨害するし、カルバミン酸とキレートをつくる陽イオン (たとえば、水銀 (II)、パラジウム (II)、鉛 (II)、ビスマス (III)、カドミウム (II) など) は (DDC)Na を消費するので妨害になる。これらの陽イオンの妨害はつぎの方法によると除去される。すなわち、上記イオンを含む銀 (I) 試料溶液に塩化ナトリウム溶液を加えて塩化銀沈殿をつくり、汙過、洗浄する。この沈殿をなるべく少量のアンモニア水で溶解する。この溶解液に (DDC)Na 溶液を加えるとアンミン錯イオンは容易にデマスキングされて (DDC)Ag が沈殿する。この沈殿を汙別した溶液に希硫酸を加えて中和したのち、硫酸銅 (II) 溶液を加え (DDC)₂Cu 沈殿を生成させる。以後の操作は定量操作 B にしたがう。銀 (I) 9.813 mg をとって、水銀 (II) および銅 (II) を合わせて約 12 mg を共存させて実験したが、0.01 mol/l EDTA 滴定値は 4.57 ml になり表 4 の定量結果とほとんど一致した。なお、定量操作 A の場合について妨害する水銀 (II)、パラジウム (II) などについても上と同様な操作で妨害除去ができると考えられる。

終りに本研究にあたり御指導を賜った本学小松寿美雄教授に厚く感謝致します。また、本研究費の一部は文部省科学研究費を利用させていただいたことを感謝します。

(1971 年 10 月、中部化学関係学会支部連合秋季大会講演)

Indirect Chelatometric Titration of Silver(I) Ion with Sodium Diethyldithiocarbamate and Its Copper(II) Complex

Toshio NAKAMURA

Faculty of Science, Shinshu University; Matsumoto-shi, Japan

Ag^+ was determined by two methods. The principle of method A was that the liberated Cu^{2+} was titrated with EDTA after the exchange reaction between Cu^{2+} in $(\text{DDC})_2\text{Cu}$ and Ag^+ . And the method B had a base that the excess Cu^{2+} was titrated with EDTA after filtering $(\text{DDC})\text{Ag}$ and $(\text{DDC})_2\text{Cu}$ precipitates which was formed by the addition of known amount of $(\text{DDC})\text{Na}$ and known amount of excess Cu^{2+} to sample solution.

Method A: Sample solution, 10 ml of chloroform, and 10 ml of disodium hydrogenphosphate-citric acid buffer solution (pH 5.0) were taken into the separatory funnel (100 ml) containing 10 ml of 0.01 mol/l $(\text{DDC})_2\text{Cu}$ chloroform solution. The total volume of aqueous phase was adjusted to 30 ml with water. Being shaken for about 15 minutes, it was stood for about 10 minutes. An aliquot (15~20 ml) of the aqueous phase was taken into a Erlenmeyer flask. After the addition of 10 ml of methanol, the solution was diluted to about 30 ml with water, and was titrated with 0.001 mol/l EDTA, PAN being used as indicator.

Method B: Sample solution was diluted to about 25 ml with water, and 5 ml of 10% methanol aqueous solution of 4×10^{-2} mol/l $(\text{DDC})\text{Na}$ was added. After standing for about 10 minutes, $(\text{DDC})\text{Ag}$ precipitate was filtered off and washed, and 5 ml of Cu^{2+} solution of 2×10^{-2} mol/l was added to the filtrate. Being stood for about 10 minutes, $(\text{DDC})_2\text{Cu}$ precipitate formed was filtered off and washed with acetic acid-sodium acetate buffer solution (pH 4.0). Twenty ml of methanol was added to the filtrate and Cu^{2+} was titrated with 0.01 mol/l EDTA using PAN as an indicator.

By means of the proposed method A, 0.05~6 mg Ag^+ could be determined, and by the method B, 6~14 mg of Ag^+ was determined satisfactorily.