の活性化エネルギーに等しいことを示している。

他の試料高分子溶液は直線とならず、温度によつて見かけの活性化エネルギー ΔH_a が変化することを示している。

Bingham 流動においては、(12) 式に見られるように plastic viscosity が a_T 倍されるのであるから、(13) 式において a_T の代わりに η_{pl} を入れても同じである。Fig. 5 は Bingham 流動をする ZnO oil について、 $\log \eta_{pl}$ と $1/T$ をプロットしたものである。分散媒であるオリブ油の粘度の対数を同時にプロットしてあるが、この二つは平行な直線となり、ZnO oil の活性化エネルギーは、BaSO₄ susp と同じように、分散媒のそれと等しいことが判つた。

Fig. 5.
Temperature Dependence of Plastic
Viscosity η_{pl} and Yield Value
(ZnO-Oil)

—●— η_{pl}
—○— $\eta_{Olive\ oil}$
---△--- Yield value

総 括

第2報²⁾の理論を応用し、粘弾性論における換算変数法を非ニュートン流動の領域に拡張し、流動曲線が温度により規則的な変化をすることを理論的に導き、実験的に確認した。

本研究に当たり終始御懇篤な御指導御鞭撻を頂いた東京大学薬学部 野上 寿教授に対し深謝します。

明治製菓株式会社研究所

UDC 543.24[546.49] : 547.425

52. 竹内幸夫： チオグリコール酸を用いる水銀の定量

Yukio Takeuchi: Volumetric Titration of Mercury with Thioglycollic Acid.

(Wako Pure Chemical Industries Ltd.*1)

Reaction of mercury(II) with thioglycollic acid results in formation of mercury bis-thioacetate. Based on this reaction, a new volumetric analysis of mercury(II) was examined. The end point in potentiometric titration can be observed by the jump in potentials between platinum and calomel electrodes but not by naked eye. A sharp color change was observed, however, by the addition of over 4 moles of sodium acetate and a small quantity of copper(II) to 1 mole of mercury(II) and the end point was easily observed. Addition of sodium chloride is necessary in the case of mercury(II) salts other than mercury(II) chloride. Determination of mercury(II) can be made easily, rapidly, and accurately by the present method.

(Received November 18, 1961)

水銀 (II) の定量については数多くの報告があるが、塩化第二水銀の定量は直接滴定法では一般に困難とされ、日本工業規格¹⁾においてはアルカリ性で過酸化水素により還元し、生じた塩酸を定量しているため長時間を要す

*1 Dosho-machi, Higashi-ku, Osaka.

1) JIS K 8139.

る。Fritz 等²⁾は bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamate を用いて容量分析を行なっているが、この試薬はわが国では市販されていない。また diethyldithiocarbamate を用いる田中³⁾の方法は複雑な操作を必要とし、著者の目的とする簡単迅速の点で不適当であつた。しかしチオグリコール酸(以下 TGA)標準液を用いて容量分析を行なうと電位滴定法では明らかな終点が電位の跳躍によつて得られ、また少量の銅(II)を添加することによつて簡単、迅速に視覚による容量分析によつて、従来直接定量が困難視されていた塩化第二水銀の容量分析ができることをみいだした。また塩化第二水銀以外の塩類は塩化ナトリウムを添加することにより、同様に定量できることもわかつた。以下本法について述べる。

電位滴定法 Kolthoff 等⁴⁾は水銀(II)と TGA との反応によつて $\text{Hg}_2(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ および $\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ を生ずること、および塩化第二水銀と TGA との反応においては HgCl_4^{2-} の生成のために $\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ は生成しないで $\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ のみ生成すると電流滴定の結果から報告した。

著者は電位滴定法を用い、水銀(II)と TGA との反応を追試した (Fig. 1)。Fig. 1 によれば Kolthoff 等⁴⁾の

Fig. 1.

Hg(II)-TGA Potentiometric Titration Curve

- A : Titration of 50 cc. of 0.0100M mercuric acetate using TGA standard solution.
- B : Titration of 50 cc. of 0.0100M mercuric acetate, added 2 g. of sodium acetate, using TGA standard solution.
- C : Titration of 50 cc. of 0.0100M mercuric acetate, added 2 g. of sodium chloride, using TGA standard solution.
- D : Titration of 50 cc. of 0.0100M mercuric chloride using TGA standard solution.

結論と同様に、塩化第二水銀と TGA との反応においては、塩化第二水銀/TGA=1 mol/2 mol の反応当量で $\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ のみを生成し、塩化第二水銀以外の水銀(II)と TGA との反応においては、水銀(II)/TGA=1 mol/1 mol の反応当量において $\text{Hg}_2(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ を生成し、水銀(II)/TGA=1 mol/2 mol の反応当量において $\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ を生成することが、塩化第二水銀と TGA との反応においては電位滴定曲線において電位の跳躍が1回のみであり、他の水銀(II)においては、電位の跳躍が2回あることより一応妥当であろうと考えられる。^{*2} すなわち電位滴定法によれば水銀(II) 1 mol に対して TGA 2 mol 加えた場合の電位の跳躍点を終点とすることにより、塩化物、酢酸塩、硫酸塩などの水銀(II)を同一操作で定量することが可能であることがわかつた。

視覚法 つぎに著者は視覚によつて水銀(II)を TGA を用い滴定を行なうことをこころみた。しかし塩化第二水銀溶液に TGA 標準液を滴加していつたが、白色沈殿が生ずるのみであつた。なおこの白色沈殿の組成についてはさらに検討中であるが、塩化第二水銀 1 mol に TGA を 1 mol 添加した場合生ずる白色沈殿 (I 塩と略)と塩化第二水銀 1 mol に TGA 2 mol 添加した場合生ずる白色沈殿 (III 塩と略)とは全く異なつた組成であろうと考えられる。すなわち I 塩は Fig. 2A に示した IR スペクトルからわかるように 1700 cm^{-1} にカルボン酸の吸収と 1530 cm^{-1} にカルボン酸イオンの吸収とを有するが、III 塩は Fig. 3C に示したように 1700 cm^{-1} にカルボン酸の吸収を有するが、カルボン酸イオンの吸収は認められない。また同様に Fig. 3 に示した X 線回折

^{*2} 塩化第二水銀と TGA との反応は $\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ のみを生ずるとの Kolthoff 等⁴⁾の報告には疑問があり、後述する。

2) J. S. Fritz, S. A. Sutton : Anal. Chem. 28, 1300(1956).

3) 田中, 山本 : 分析化学 5, 441(1956).

4) W. Stricks, I. M. Kolthoff, A. Heyndrickx : J. Am. Chem. Soc. 76, 1515(1954).

Fig. 2.
Infrared Absorption Spectra of
Hg-TGA Compound

- A : Compound I
Hg(II)/TGA=1 mol/1 mol
B : Compound II
Hg(II)/TGA=2 mol/3 mol
C : Compound III
Hg(II)/TGA=1 mol/2 mol
phase...KBr

Fig. 3.
X-Ray Diffraction Pattern

Source...CuK_α
Slit 0.5-1.5-4.5-1.5

- A : Compound I
Hg(II)/TGA=1 mol/1 mol
B : Compound II
Hg(II)/TGA=2 mol/3 mol
C : Compound III
Hg(II)/TGA=1 mol/2 mol

図 (A および C) から I 塩^{*3} と III 塩は異なった化合物であることがいえる。^{*4}

また塩化第二水銀以外の水銀(II) 溶液に TGA 標準液を滴加していくと、暗色沈殿を生ずるのみであつた。^{*5} このため容量分析の終点とするために適当な変化がなく、視覚では定量することはできなかった。しかし多量の

^{*3} I 塩は恐らく $\text{Hg} \left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{S} \\ \text{O}=\text{C}-\text{O} \end{array} \right] \text{Hg}(\text{II}) \left[\begin{array}{c} \text{SCH}_2\text{COOH} \\ \text{Cl} \end{array} \right]$ で表わされる化合物であろう。すなわちさきに述べ

たように I 塩はカルボン酸とカルボン酸イオンを有し、また銅網を用いて焰色反応による塩素の検出をこころみたところ著明に検出した。さらに水銀含有量を測定したところ 64.59% (計算値 64.93%) であつた。なお塩化第二水銀 1 mol に TGA 1 mol を加え、生じた I 塩を濾別、水洗し、濾液と洗液を合わせ、水酸化ナトリウム溶液で中和滴定を行なつたところ水酸化ナトリウム 1.5 mol を消費した。この結果 I 塩の生成反応はつぎの反応式で示される反応であろうと思われる。

^{*4} III 塩は Kolthoff 等⁴⁾ の報告したように $\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ であろうと考えられる。すなわちさきに示したように III 塩にはカルボン酸イオンは存せずカルボン酸が存する、また水銀含有量は 52.02% (計算値 52.40%) である。

なお塩化第二水銀 1 mol に TGA 2 mol を添加し、生じた III 塩を濾別、充分に水洗し、その濾液と洗液を合わせし中和滴定を行なつたところ水酸化ナトリウム 2 mol を消費した。ゆえに III 塩は次式で示される反応によつて生成すると考えられる。

なお Fig. 3B および Fig. 4B に塩化第二水銀 1 mol に TGA 1.5 mol 加えて生じた白色沈殿 (II 塩と略) の IR スペクトルおよび X 線回折図を合わせ示した。

Fig. 4 の A, B, C によれば I 塩と II~III 塩は全く異なった化合物であると考えられるが、II 塩についてはなお検討中である。(I 塩, II 塩, III 塩についてはさらに検討し、続報する予定である。)

^{*5} Kolthoff 等⁴⁾ の述べたように塩化第二水銀は TGA で還元されないが、他の水銀(II) (例えば酢酸第二水銀, 硝酸第二水銀, 硫酸第二水銀など) は還元されるためであろう。

酢酸ナトリウムを添加した塩化第二水銀溶液に TGA 標準液を滴加していくと、塩化第二水銀 1 mol に対して TGA 1 mol よりやや多く加えた場合に白色沈殿は完全に溶解した。なお上記の溶解点は変化が緩慢のため滴定の終点にはできなかったが、さらに少量の銅(II)を添加し、同様に滴定を行なったところ、1回の滴定操作中に種々の変化がおこることがわかった。すなわち少量の銅(II)^{*6} および多量の酢酸ナトリウム^{*8}を添加した塩化第二水銀溶液に TGA 標準液を滴加していくと、まず白色沈殿^{*7}を生じ、さらに TGA 標準液を滴加していくと塩化第二水銀/TGA=1 mol/1 mol よりやや多く TGA を消費したとき白色沈殿は全く溶け、緑色澄明となつた。この呈色の吸収スペクトルを Fig. 4B として示す。さらに TGA 標準液を滴加していくと、塩化第二水銀/TGA=1 mol/2 mol 以上加えた場合に、緑色がしだいに消えてほとんど無色となつた。さらに TGA 標準液を滴加していくと急に褐色が現われた。この呈色の吸収スペクトルを Fig. 4E に示す。つぎにさらに TGA 標準液を滴加していくと、しだいに黄色に変じた。この呈色の吸収スペクトルを Fig. 4F に示す。

Fig. 4.
Spectra of Compound mixed in Various
Ratio of HgCl_2 , HSCH_2COOH , or
 CuSO_4 , $\text{HSCH}_2\text{COOCu(I)}$,
 $\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ in
 CH_3COONa Solution

	0.100M CuSO_4 taken (cc.)	0.100M HgCl_2 taken (cc.)	0.100M HSCH_2COOH taken (cc.)	2M CH_3COONa added (cc.)	H_2O added (cc.)
B	1	10	15	10	50
E	1	10	21	10	50
F	1	10	23	10	50
	0.0100M $\text{CuSO}_4^{a)}$ taken (cc.)	0.0100M $\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2^{a)}$ taken (cc.)	0.0100M $\text{HSCH}_2\text{COOCu(I)}^{a)}$ taken (cc.)	H_2O added (cc.)	
A	4	6	—	90	
C	3	7	—	90	
D	2	8	—	90	
G	2	50	8	—	

a) Containing 1% CH_3COONa

上記の変色のなかで褐色の現われる点が終点とするために最も適当であつた。^{*8} しかしこの変色点においては、塩化第二水銀 1 mol に対して TGA 2 mol 以上消費し、恐らく添加した銅(II)が水銀(II)と同時に反応し、銅—水銀—TGA 系錯塩を生成するため、水銀(II)—TGA, あるいは銅—TGA 系のそれぞれの反応の終点が現われないうものと考えられる。すなわち本法における呈色はすべて銅—水銀—TGA 系錯塩の生成によるものであろう。

^{*6} 銅(II)および酢酸ナトリウム添加量については後述する。

^{*7} この白色沈殿の IR スペクトルは前記の I 塩の IR スペクトルに一致した。

^{*8} 0.100M TGA 標準液 0.05~0.01 cc 添加によつても、充分に変色する。なおほとんど無色の溶液に TGA 標準液を滴加すると急に褐色となるため極めて観測しやすい。

種々な予備実験の結果、銅(II)とIII塩との反応によって本法操作中で呈する緑色と全く同色が得られ、この呈色溶液にさらにTGAを滴加すると、本法における呈色変化と全く同じ変化をした。またFig. 4A, C, Dに示したように吸収スペクトルにおいてもFig. 4Bの本法の滴定操作中に呈する緑色と吸収の状態が一致したため、この緑色の呈色物質は銅(II)とIII塩との反応によって得られる錯塩と考えられる。なお銅(II)とIII塩とを連続変化法⁵⁾にしたがい種々な割合に混合した結果、Fig. 5Aに示したように吸光度の変化が得られた。この結果銅(II)/III塩=1 mol/1 molの混合において吸光度が最大となり、この混合割合において新化合物が生成すると考えられる。^{*9}

また銅(II)とTGAとの反応によって銅(I)チオグリコール酸塩を生ずる。^{*10} 本法における滴定時にもこの化

Table I. Coloration of $\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$, CuSO_4 , $\text{HSCH}_2\text{COOCu}(\text{I})$ and CH_3COONa Mixture

0.0100M CuSO_4 (cc.)	0.0100M $\text{HSCH}_2\text{COOCu}(\text{I})$ (cc.)	0.0100M $\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ (cc.)	Coloration
0	1.0	14	Yellow
0.1	0.9	14	
0.3	0.7	14	
0.4	0.6	14	
0.5	0.5	14	Pale yellow
0.7	0.3	14	Brown
0.8	0.2	14	Colorless
0.9	0.1	14	Green

Each soln. contained 1% CH_3COONa

合物を生ずることが考えられる。Table IおよびFig. 4A, B, DおよびGに示したように、銅(II)、銅(I)チオグリコール酸塩を多量のIII塩の共存のもとで種々な割合に混合すると緑色、無色、褐色、黄色のそれぞれ本法における滴定時の呈色と全く同色が得られ、吸収スペクトルにおける極大吸収も一致するところから銅(II)とIII塩による緑色溶液にTGAを滴加してゆくと銅(II)が銅(I)チオグリコール酸塩となり、多量のIII塩の共存において銅(II)/銅(I)チオグリコール酸塩=1 mol/1 molとなつたとき褐色を呈するものと考えられる。

またFig. 5Bに示すように、銅(II)/銅(I)チオグリコール酸塩=1 mol/1 molの割合に銅(II)および銅(I)チオグリコール酸塩が共存する溶液を調製し、^{*11} 別にIII塩を酢酸ナトリウム水溶液に溶解した溶液を製し、Fig. 4Eに示した吸収スペクトルによって530 m μ を選定し、連続変化方法⁵⁾に準じ種々混合したところ銅(II):銅(I)チオグリコール酸塩:III塩=1:1:5 molにおいて褐色錯塩が生成することがわかつた。^{*12}

すなわち塩化第二水銀溶液に酢酸ナトリウムおよび銅(II)を添加し、TGA標準液で滴定を行なつた場合、終点においては塩化第二水銀1 molに対してTGAを2 molより過剰に要する理由は、塩化第二水銀溶液に添加した銅(II)がTGAによって還元され、銅(II)とIII塩とによる緑色の呈色がしだいに減ずると同時に銅(I)チオグリコール酸塩が増し、銅(II)/銅(I)チオグリコール酸塩=1 mol/1 molとなつたとき、多量のIII塩の存在のため急に褐色を呈するためと考えられる。すなわち終点においては塩化第二水銀1 molに対してTGA 2 mol

^{*9} この化合物の構造については検討中であるが、恐らく $\text{HOOCCH}_2\text{SHg}(\text{II})\text{SCH}_2\text{COOCu}(\text{II})\text{OH}$ の式で示される化合物であろう。(続報の予定)

^{*10} $\text{HSCH}_2\text{COOCu}(\text{I})$ で表わされる化合物。なおこの化合物の生成反応をつぎの反応式で示す。

$$\text{Cu}^{2+} + \text{HSCH}_2\text{COOH} = \text{Cu}^+ + \frac{1}{2}\text{HOOCCH}_2\text{SSCH}_2\text{COOH} + \text{H}^+$$

$$\text{Cu}^+ + \text{HSCH}_2\text{COOH} = \text{HSCH}_2\text{COOCu}(\text{I}) + \text{H}^+$$

(竹内：日化 投稿中)。

^{*11} 銅(I)チオグリコール酸塩は水に不溶のため酢酸ナトリウムを添加した。

^{*12} 褐色錯塩の組成、構造については検討中である。また銅(I)チオグリコール酸塩とIII塩によつても褐色錯塩を生成するが、この場合は銅(I)チオグリコール酸塩/III塩=1 mol/1 molよりもIII塩が少ない場合のみである。このため塩化第二水銀の定量的場合の滴定においては添加する銅より水銀(II)が多いため銅(I)チオグリコール酸塩とIII塩による褐色錯塩は本法の終点における褐色の原因としては考えられない。

5) P. Job: Ann. chim. (10) 9, 113(1928); W.C. Vosburgh, G.R. Cooper: J. Am. Chem. Soc. 71, 909(1949).

Fig. 5.
Continuous Variation Method

A : $\text{Cu(II)}-\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ ($\lambda=670 \text{ m}\mu$)

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.01M $\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ added (cc.)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
0.01M Cu(II) added (cc.)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H_2O , added (cc.)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

B : $\text{Cu(II)}-\text{HSCH}_2\text{COOCu(I)}-\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ ($\lambda=530 \text{ m}\mu$)

	0	1	2	3	4	5	6	7	7.14	8	9	10
0.01M $\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ and H_2O , added each (cc.)	0	1	2	3	4	5	6	7	7.14	8	9	10
0.005M $\text{Cu(I)}(\text{SCH}_2\text{COO})$ and 0.005 M Cu(II) added each (cc.)	10	9	8	7	6	5	4	3	2.86	2	1	0
2M CH_3COONa added (cc.)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

消費の上, 銅(II) 1 mol に対して TGA 1 mol がさらに消費される. なお以下さらに上述の方法によつて水銀(II) の定量法を確立するため pH の影響, 水銀(II) の定量可能範囲などについて検討を行なつた結果を述べる.

水銀(II) の定量法に対する諸条件の検討 i) pH および空気中の酸素の影響: 水銀(II) と TGA との反応は錯塩生成反応であり酸素の影響はないが, 視覚法による場合指示薬として用いる銅(II) と TGA との反応が酸化還元反応であるため, Table II に示したとき影響があらわれ, TGA を過剰に消費する, このため窒素気流中で操作を行なう必要がある.

Table II. Effect of pH and Oxygen in Air

CH_3COONa (M)	[Hg(II)] taken (mg.)	Cu(II) taken (mg.)	pH		0.092M HSCH_2COOH titre (cc.)	
			Initial	Final		
4×10^{-2}	100.3	6.35	6.0	3.9	11.95	in air
4.8×10^{-2}	100.3	6.35	6.3	4.1	11.97	
1.92×10^{-1}	100.3	6.35	6.5	4.6	11.96	
3.84×10^{-1}	100.3	6.35	7.1	5.5	11.95	
7.7×10^{-1}	100.3	6.35	7.15	6.2	11.98	
1.54	100.3	6.35	7.25	6.4	12.03	in N_2
3.84	100.3	6.35	7.8	6.8	12.05	
7.7×10^{-1}	100.3	6.35	7.15	6.2	11.95	
1.54	100.3	6.35	7.25	6.4	11.97	
3.84	100.3	6.35	7.8	6.8	11.96	

ii) 銅(II) の添加量の影響: 視覚法により定量を行なう場合指示薬として銅(II) を加えるが, この銅(II) が水銀に対して 0.4 当量^{*13} の場合に褐色の錯塩が生ずることはさきに述べたが, 実際の滴定において, 正確にこの比率において銅(II) を添加することは困難であるため, 銅(II) と水銀(II) との混合割合の異なる溶液を調製し, 検討

*13 終点においては銅(II): 銅(I): C 塩 = 1:1:5 mol であるため [添加した銅(II)]/水銀(II) = 1 mol/2.5 mol とする. すなわち水銀(II) に対して 0.4 当量の銅(II) の添加割合がよい.

を行なった結果を Table III に示す。この結果によれば銅(II) の添加量が水銀(II) に対して 0.4 当量以上の場合には終点不明となり、以下の場合には定量が可能であることがわかった。

Table III. Effect of Concentration of Cu(II) and Hg(II)

Hg(II) taken		Cu(II) taken		Hg(II) found	
(mg.)	mM	(mg.)	mM	(mg.)	error (%)
40.18	4	6.35	2	non	—
50.21	5	6.35	2	50.29	-0.16
60.24	6	6.35	2	60.00	-0.33
80.36	8	6.35	2	80.37	-0.02
200.61	20	6.35	2	200.34	-0.13
401.22	40	6.35	2	401.05	-0.04
802.44	80	6.35	2	802.70	-0.26
2006.1	200	12.70	4	non	—
2006.1	200	25.40	8	2006.6	-0.07

iii) 水銀の濃度の影響： 定量可能な水銀(II) の濃度を検討するため、種々の濃度の塩化第二水銀溶液を用いて検討した結果を Table III に合わせて示す。この結果 6.35 mg の銅(II) の添加においては $5 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-2} M$ の塩化第二水銀の定量が可能である。なお塩化第二水銀以外の水銀(II) は電位滴定においては塩化第二水銀と全く同じ操作で定量できるが、視覚法においては水銀(II) が TGA によつて還元され、^{*14} 塩化第二水銀の定量の場合のような銅(II) の添加による呈色の変化は認められないが、さらに塩化ナトリウムを添加すると塩化第二水銀と TGA との反応の場合と全く同様となつた。なおこの塩化ナトリウム量は水銀(II) 1 mol に対して塩化ナトリウム 1 mol 以上添加すればよい。

iv) 共存する他のイオンの影響： Table IV にこれを一括する。

Table IV. Effect of other Ions

No interfere	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺
	NO ₃ ⁻	Br ⁻	CH ₃ COO ⁻	SO ₄ ²⁻		
Interfere	Co ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	I ⁻

以上のように従来直接滴定法によつて定量することが困難とされていた塩化第二水銀の容量分析を電位滴定法あるいは視覚法によつて簡単かつ迅速に行なうことができた。なお塩化第二水銀以外の水銀(II) においては、電位滴定法によれば白金—甘コウ両電極間の電位の第二跳躍点^{*15} を終点とすると定量することができ、視覚法では塩化ナトリウムを添加すると塩化第二水銀の定量の場合と全く同様に定量することができた。

電位滴定法^{*16} は個人差もなく、指示薬も不要で、中性～酸性において水銀(II) の定量ができる。^{*17}

視覚法は機器を必要としないため電位滴定法よりさらに簡単かつ迅速である。^{*17}

実 験 の 部

試薬および装置

0.01~1M HgCl₂ 溶液： 和光純薬製試薬特級 HgCl₂ (99.99%) 一定量を水に溶解して 1 L とした。

0.01~1M HSCH₂COOH： 和光純薬製試薬特級 HSCH₂COOH 一定量を水でうすめて 1 L とし、ヨウ素滴定法⁵⁾ で標定した。

0.01~1M CuSO₄： 大阪工業技術試験所製標準試薬 CuSO₄·5H₂O (99.98%) 一定量を水に溶解して 1 L とした。

*14 さきに述べたように塩化第二水銀は TGA によつて還元されないが、塩化第二水銀以外の水銀(II) は還元される。このため銅(II) を添加して定量を行なう場合も終点は観測できない。

*15 塩化第二水銀は前述のように TGA 標準液を用い電位測定を行なうと跳躍点は一点であるが、他の水銀(II) の場合は二点ある。

*16 電位滴定法による実験結果は視覚法とほとんど同じであつたため Table は省略した。

*17 TGA 標準液は比較的安定であり、3 日後に力価 0.001~0.002 の変化程度であり、また標定方法も簡単である。このため標準液として充分用いることができる。

分光光度計：Beckman model DU

赤外線分光光度計：Perkin-Elmer model 21

X線回折：North American Phillips Company-Norelco X 線回折装置

電位滴定装置：Beckman model G pH 計^{*17}

実験方法

i) pH および Hg(II) の濃度の影響：0.01~1M HgCl_2 溶液を用いて種々な濃度の被検液約 50 cc を調製し、電位滴定法においてはそのまま TGA 標準液で滴定した。また視覚法においては 0.1M CuSO_4 溶液一定量を正確に添加し、さらに 2M AcONa 溶液 2.5 cc を加え、TGA 標準液で滴定した。なお pH 調節は AcOH および AcONa を用いた。

ii) I, II, III 塩の製法：M HgCl_2 溶液 10 cc に水 1 L を加えた後、徐々にかきまぜながら M TGA をそれぞれ 10, 15, 20 cc 添加し、析出した白色沈殿を 1G4 ガラス濾過器で濾別し、ここに得た白色沈殿をめのう製乳鉢に入れてすりつぶし、乳鉢中に水を加えてすりつぶしながら水洗し、水を傾斜して除き、この操作を 10 回くりかえした後 1G4 ガラス濾過器で濾別し^{*18} さらに充分水洗後、 H_2SO_4 デンケター中で減圧乾燥した。

iii) Hg の定量法：I 塩などの Hg 含有量は日本工業規格⁷⁾ HgCl_2 の含量試験方法に準じ、アルカリ性で H_2O_2 水を用い 50~60° で Hg に還元した。^{*19} ここに析出した Hg を時計皿でふたをした漏斗を用い、濾紙（東洋濾紙製 No. 5C）上に濾取し、水洗後 HNO_3 に溶解し NH_4SCN 法⁸⁾ により定量を行なった。^{*20}

終わりに終始御指導賜わった京都大学薬学部 宇野豊三教授、神戸大学理学部 小林正光教授に厚く感謝します。また有益な御助言ならびに御援助を頂いた武田薬品工業株式会社研究所 田部日出雄博士、神尾英雄室長、須川利男博士、西川正夫氏、神戸大学御影分校 多田佐喜子技官に深謝します。

和光純薬工業株式会社

^{*17} ガラス電極の代わりに、白金線をラセン状に巻き電極とした。

^{*18} 硝酸銀溶液およびリトマス試験紙を用いて、 Cl^- の検出しないことおよび酸性でないことを確認した。

^{*19} 還流冷却器を付したスリ合わせフラスコを用いた。

^{*20} I 塩は Cl を含有するため硝酸で分解する方法によらず、塩化第二水銀定量法に準じた。なお III 塩なども比較のため同一方法を用いた。

7) JIS K 8139.

8) 高木：“定量分析の実験と計算”第2版，251(1955)。