



Title	海水の化學的研究(第1報) : ハロゲンの定量に就て(其の1)
Author(s)	鈴木, 昇; SUZUKI, Noboru
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 2(1), 69-80
Issue Date	1951-07
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22702
Type	departmental bulletin paper
File Information	2(1)_P69-80.pdf



海水の化学的研究 (第1報)

ハロゲンの定量に就て (其の1)

鈴木 昇 (無機化学海産化学教室)

CHEMICAL STUDIES ON SEA WATER (PART I.) ON THE DETERMINATION OF HALOGENS (I)

Noboru SUZUKI

(Faculty of Fisheries Hokkaido University)

Several methods for determining bromine coexisting in great amount with chlorides are given as follows:

(1) By means of "Halides to Halogen molecules" reaction.

- a) 1.0 c.c. of 10% H_3PO_4 and 2.0 c.c. of 1n $KMnO_4$ solutions are added to iodine-free sample solution (iodine is removed preliminarily from the solution in the ordinary way), and the mixed solution is filled up to 50 c.c. (Fig. 1A). Then the solution is aerated during 30 min., and liberated bromine is caught in 2.5% KI solution (Fig. 1B, C). Iodine liberated by bromine is titrated by 0.01n $Na_2S_2O_3$ by the common method. In this process the determinable limit of bromine is 0.8 mg and permissible limit of coexisting Cl^- is 355 mg.
- b) 10 c.c. of equally mixed solution of 1 mol KNO_3 and 10% urea solutions is added to 20.00 c.c. of iodine free solution. After acidifying by 6n H_2SO_4 , 10.00 c.c. of 0.01n KIO_3 solution is added the solution and the mixed solution is heated, boiling for 15 min. Then 5.0 c.c. of 5% KI solution is added after cooling; the whole amount of remaining KIO_3 is titrated by 0.01n $Na_2S_2O_3$. Liberated bromine is calculated indirectly from liberated iodine. Limit of determination on bromine is 0.8~3.0 mg, and permissible limit of coexisting Cl^- is 175 mg in this method.

(2) By means of "Halides to Halogenates" reaction.

- a) 1~2 g $NaHCO_3$ crystal and exactly 5.0 c.c. of $NaClO$ solution (more than 20 mg of available chlorine in 1 c.c. is to be employed) are added to the halogen mixture solution (determinable maximum limit of each halogen in the solution is as follows, iodine 8 mg, bromine 10mg). Then the mixture is evaporated on the water bath, hot water is added and the solution is evaporated again. Remaining substance is dissolved with a small amount of water, and 5.0 c.c. of 1% phenol is added to it. 5.0 c.c. of 5% KI solution and 6n H_2SO_4 are added to the solution, and liberated iodine is titrated in the common way. The value thus obtained is the summing up of Br^- and I^- .

Bromine is calculated by the deduction of independently determined I^- from above mentioned value. Bromine may be directly determined by above mentioned process from iodine free sample. In this determination Cl^- does not disturb the determination. However every titrated value has to be corrected by the blank titration of used $NaClO$ solution.

b) 10.0~5.0 c.c. of 1 mol $CH_3 \cdot COOH$ and 5.0 c.c. of 1 mol CH_3COONa solutions are added to the halogen mixture solution (0.4~8.0 mg Br^- , 0.6~12 mg I^-), and filled up to 50 c.c., pH is controlled from 4.2 to 4.7. Then 10.0 c.c. of 2n $NaCl$ and 5.0 c.c. of concentrated $NaClO$ solutions are added to the solution. After boiling about 1 min., 10.0 c.c. of 10% $(COOK)_2 \cdot H_2O$ is added to it and boiled again for 3 min., 5.0 c.c. of 5% KI solution and 6n H_2SO_4 are added after cooling. Liberated iodine is titrated by 0.01n $Na_2S_2O_3$. The value thus obtained is the total of Br^- and I^- . Bromine is directly or indirectly determined by the same method as described above. Correction to titrated value has to be made concerning $NaClO$ and $NaCl$ solution. The author succeeded in determining the very small amount of bromine of $NaCl$ and KCl etc. without any disturbance of Cl^- . (Table 12).

1 緒 言

海水或は海藻中には大量の塩化物と共に極めて少量の臭化物と沃化物が含量せられて居るため、是等を夫々分別的に定量する事は可成り困難を伴うものである。是等3つのハロゲンの中沃素のみは他のハロゲン化物が多量に共存してゐても定量が容易であるので、従来より極めて多数の正確で便利な方法が報告せられてゐるが、臭化物を塩化物から分離定量することは、塩化物の極めて多量に共存する場合には可成り困難を伴うものである。

従来の研究は主として、是等3種のハロゲンの酸化還元電圧の差を利用して、種々の程度の水素イオン濃度に於て種々の酸化剤を作用せしめ、各々のハロゲンを遊離せしめたる後、之を適当な方法によつて定量しようとするものである。⁽¹⁻¹⁰⁾ 又吸着指示薬を用いて沃素を定量する方法^(1,2)も臭化物によつて妨害せられ、且つ鹽化物の多量に共存する場合には此の方法では沃素の微量は定量し難い。

是等3種のハロゲンの酸化電圧は Treadwell⁽¹⁾によれば、夫々 $\frac{1}{2}Cl_2(gas) + e \rightleftharpoons Cl^-$; 1.36 volt, $\frac{1}{2}Br_2(liq.) + e \rightleftharpoons Br^-$; 1.10 volt, $\frac{1}{2}I_2 + e \rightleftharpoons I^-$; 0.58 volt であつて、此の差を利用して3者を夫々分離定量せんとする場合、沃化物のみを沃素に酸化する事が比較的容易であらう事は、上の値から直ちに考えられる事であるが、臭化物と塩化物とは上記の如く酸化電圧が極めて接近してゐる事でも明かな様に完全な分離は却々容易でない。従つて沃化物中の沃素は容易に定量されせるので、之を別に定量するか、或は驅逐した後に臭化物及び塩化物を分離定量するのが普通である。つまり、臭化物中の臭素が多量の塩化物との共存の下に於て定量せられれば、是等3種のハロゲン化物中のハロゲンを分離定量出来るわけである。此の觀點に於て本報に於ては、多量の塩化物の共存下に於ける微量の臭化物中の臭素の定量方法に就て報告する次第である。

本研究に於ては、従来行はれてゐる多数の方法を追試吟味し、先づ Treadwell⁽¹⁾, Kolthoff⁽¹²⁾等の著書に記載せられてゐる酸化還元電圧の表により、使用可能と思はれる酸化剤を選び、之に對して種々の水素イオン濃度に於て酸化を行はしめ、臭化物と塩化物の分離を試みた。此の方法に於て2,3の稍々満足すべき結果を得るに至つたが、海水或は海藻等の如く、臭化物に對して塩化物の量が極め

て大なる場合に於ては充分とはいへ難い。次で塩化物を酸化する事なく、沃化物及び臭化物を夫々沃素酸イオン及び臭素酸イオンに迄酸化して分別定量する方法に就て實驗して良好な結果が得られた。前に記したハロゲン化物のハロゲン分子への酸化による方法に就ては、余り紙數もとるので、1, 2の方法に就て方法、精度等のみを報告し、ハロゲン酸へ迄の酸化を利用する方法に就ては詳しく報告する次第である。

本研究は文部省科學研究費に負う所が多い事を記して深謝する。尙實驗は主として田村正平君にやつて頂いた茲に併せ記して感謝する次第である。

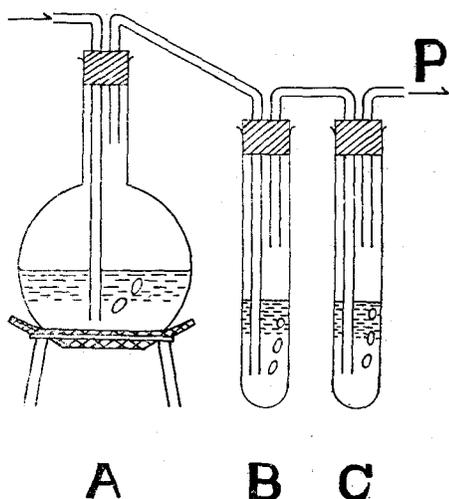
2 實 験 の 部

1. ハロゲン化物→ハロゲン分子の反應によるハロゲンの分離定量

前記の Treadwell⁽¹⁾ 及び Kolthoff⁽²⁾ の著書によれば、水素イオン濃度 1mol 溶液に於て塩素よりも弱く臭素よりも強い酸化劑は MnO_2 , $Cr_2O_7^{--}$, Au^{+++} , Tl^{+++} , VO_4^{---} , IO_3^- , H_2SeO_4 等であるが、一般に、水素イオン濃度の影響も多く、且つ酸化劑の濃度や量による影響も大であるから、夫等を變える事によつては之以外の酸化劑も用いる事が出来ると考えられる。即ち弱酸性に於て $(NH_4)_2S_2O_8$, Ni_2O_3 , IO_4^- , MnO_4^- , Au^+ , BrO_3^- , Ce^{+++} , ClO_3^- , PbO_2 等も條件を選択すれば利用する事が出来ると考えられる。是等の中 Au^{+++} , Tl^{+++} , VO_4^{---} , H_2SeO_4 , $(NH_4)_2S_2O_8$, Au^+ , Ce^{+++} 等は入手困難の點もあり、古く Gooch 及び Blumenthal⁽³⁾ (H_2SeO_4), Gooch 及び Cole⁽⁴⁾ (H_2TeO_4), Engel⁽⁵⁾ ($(NH_4)_2S_2O_8$) 等の報告が知られてゐる程度である。著者は $KMnO_4$, Ni_2O_3 , PbO_2 , $KClO_3$, $KBrO_3$, KIO_3 , $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 等を用いて各種の條件に就て研究した。以上の酸化劑の中 KIO_3 を用いたものは Cl^- の 175mg 共存下に於ても 0.8~8mg の Br^- を定量する事が出来た。其他、 $KMnO_4$ - $KHSO_4$ 系、 $KMnO_4$ - H_3PO_4 系、 CrO_3 - H_2SO_4 系、 CrO_3 - H_3PO_4 系等が稍々満足な結果を得た。是等の中の代表的な2つの方法と定量可能範圍を示すと次の通りである。

I) 第1圖の如き装置を用い、豫め沃化物を驅逐した試料を 100c.c. 容丸底フラスコAにとり、之

Fig. 1



に90% H_3PO_4 1.0c.c. と 1n $KMnO_4$ 2.0c.c. とを加え水を加えて全液量を 50c.c. となし、常溫で 30 分間充分に通氣し遊離した Br_2 を 5% KI 溶液 5~10c.c. を水で稀釋して 10~15c.c. とさせる溶液を容れた吸収管中 B, C に吸収せしめ、以下常法の如く B, C 中の液を合して 0.01n $Na_2S_2O_3$ を用いて滴定する。此の方法に於ては Cl^- 355mg 迄の存在下に於ても臭化物中の臭素 0.8mg 程度迄は再蒸溜する事なしに定量する事が出来た。

II) 沃素を驅逐した試料 20.00c.c. を 200~300c.c. の三角フラスコにとり、1mol KNO_3 と 10% 尿素の等容混合溶液 10c.c. を添加し、6n H_2SO_4 で酸性となしたる後 0.01n KIO_3 10.00c.c. を加え、金網上で徐々に約 3 分後に沸騰する如く加熱し、引續き 15 分間を煮沸繼續して、遊離せる臭素を完全に驅逐す

る。冷却後5% KI 溶液5.0c.c.を加えて残存せる KIO_3 によつて遊離せしめられた I_2 を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液で滴定して次式に従つて計算する。

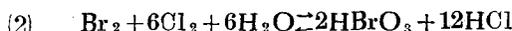


尙、茲に KNO_3 を添加したのは Cl^- により IO_3^- の還元せられるのを防止するためであつて、更に NO_3^- の還元によつて生成されると考えられる NO_2^- を分解するために尿素を添加したものである。尿素の代りには $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (此の場合 1mol 溶液 5.00c.c. を用う) を使用する事も出来るが、尿素の方が良好である。

此の定量法に於ては、加熱は徐々に行い、液量は常に 50~60c.c. に保つ様時々熱蒸溜水を添加する必要がある。第1圖Aの如き装置を用いて通氣し乍ら定量を行へば、臭素の驅逐は完全に行はれる。此の方法に於ては Cl^- の 175mg の共存下に於て Br^- として 0.8~8.0mg を定量する事が出来る。

2. ハロゲン化物-ハロゲン酸の反應によるハロゲンの分離定量

弱酸性若しくは、弱アルカリ性下に於て Br^- は Cl_2 によつて BrO_3^- に迄酸化せられ、 I^- は IO_3^- に迄酸化せられる。此の時過剰の Cl_2 は遊離の Cl_2 か、 HClO か或は ClO^- の状態に於て存在してゐると考えられるが、何等かの手段に依て、是等の過剰を除去する事が出来れば、 BrO_3^- 、 IO_3^- は沃素法に依て容易に定量し得る譯である。しかも 1mol の Br_2 、 I_2 から 6mol の I_2 を遊離する事となり、定量の精度も大いに高まるわけである。今 Br^- を例にとれば、反應式は



上の(2)式に於て、水素イオン濃度を増大すれば反應は左へ進行し、 HBrO_3 、 HIO_3 の生成は不完全になると考えられる。即ち HBrO_3 は甚だ不安定で 20% 以上の濃度に於ては存在し得ず、特に Cl^- 、 H^+ の共存する場合は著しい。⁽¹⁶⁾ 然し乍らその塩、例えば KBrO_3 は水素イオン濃度に注意を拂えば Cl^- 混在下に於ても比較的安定である。 HIO_3 及びその塩に就ても稍々同様の事が謂われるが、 HIO_3 は HBrO_3 よりは安定で水素イオン濃度小ならば Cl^- によつても余り影響はない。

此の BrO_3^- 、 IO_3^- 及び之と混在して來ると考えられる Cl_2 、 HClO 、 ClO^- 等の特性の差を利用して Br^- 、 I^- を大量の Cl^- 共存下に於て定量しようとする試みは Winkler⁽¹⁷⁾、Kendall⁽¹⁸⁾ 等によつて行はれたが、何れも酸性に於ては IO_3^- のみ安定であるのに着眼し、 I^- の定量法として用いられてゐる。此の方法に於ては定量の結果が幾分高い値を示すので其後、塩素水に代えて臭素-臭化カリウム溶液を用い、過剰の Br_2 は蒸溜し去り IO_3^- を定量する Sandusk の改良法⁽¹⁹⁾ 及び直接 Br_2 を加え、其の過剰を蟻酸で分解する Leipert の微量分析法⁽²⁰⁾ 等が出現し、 I^- の定量法としては極めて満足すべき結果が得られてゐる。其後 Br^- も作せて定量すべく Meulen⁽²¹⁾、Szabo⁽²²⁾、Burker⁽²³⁾、Kolthoff 及び Yutz⁽²⁴⁾ 等の研究がある様であるが、唯僅かに Kolthoff 等の原報に接したのみで、他は Kolthoff 等によつて引用せられてゐるのを見た丈であるから詳細は不明である。

前述の如く $\text{Br}^- \rightarrow \text{BrO}_3^-$ 、 $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$ なる反應は水素イオン濃度が大きければ反應の進行は不完全である。Kolthoff 及び Yutz は $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で水素イオン濃度を弱酸性に調節しつゝ NaClO を用いて反應を進行せしめ、過剰の NaClO は蟻酸ソーダで分解してゐる。然し Kolthoff 等は $\text{Br}^- \rightarrow \text{BrO}_3^-$ なる反應について研究し $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$ なる反應に就ては報告していない。

著者は $\text{Br}^- \rightarrow \text{BrO}_3^-$ 、 $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$ の兩反應を弱アルカリ性及び弱酸性下に於て進行せしめ、大量の塩化物の共存の下に於ても、臭化物及び沃化物の微量を定量する事に略々其の目的を達する事が出来た。

3. 実験方法及び結果及び考察 (其の I)

塩素水又は NaClO 水溶液は弱アルカリ性で強力な酸化力を有するので $\text{Br}^- \rightarrow \text{BrO}_3^-$, $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$ の反応を進行せしめるに、塩素水は塩素の溶解度少く不便であるので NaClO 水溶液を用いる事とした。

I. 試薬の調製:-

(1) NaClO 水溶液

工業用食塩と MnO_2 に硫酸を作用せしめて発生せる Cl_2 gas を飽和食塩水中を通過せしめた後、冷却しつゝ 2n NaOH 溶液に吸収せしめて製する。1c.c. 中の有効塩素量は 20mg 以上にする事が必要である (1c.c. 中 35mg 位に調製する事は容易である)。有効塩素は醋酸々性に於て沃素法により測定する。又アルカリ性は大約 $0.2 \sim 0.5\text{mol}$ 程度に保つ必要がある。アルカリ度が減すれば貯藏困難である。褐色瓶に貯う。

(2) 1% 石炭酸水溶液

(3) 0.2% Bordeaux 水溶液又は Methyl red 水溶液 (Methyl red の 0.1n NaOH 飽和溶液

を 10 倍に稀釋したもの) ClO^- , Cl_2 , Br_2 定性用として用う。⁽²⁾

(4) KBr 規定溶液

分析用保證付 KBrO_3 を加熱分解して製した KBr を再蒸溜水に溶解せしめる。

(5) KI 規定溶液

分析用保證付 KI を再結晶して再蒸溜水に溶解する。

(6) NaCl 規定溶液

分析用保證付 NaCl を再結晶して再蒸溜水に溶解する。

Table 1

0.01n KBr c.c.	1n NaClO c.c.	Observed value c.c.	Theoretical value c.c.
20.00	10.00	101.35	101.52
10.00	5.00	50.60	50.76
5.00	5.00	25.33	25.38
1.00	5.00	5.18	5.08
0	5.00	0.00	0

Table 2

0.01n KI c.c.	1n NaClO c.c.	Observed value c.c.	Theoretical value c.c.
20.00	10.00	101.15	100.90
10.00	5.00	50.44	50.45
5.00	5.00	25.23	25.23
1.00	5.00	5.05	5.05
0	5.00	0.00	0

Table 3

2n NaCl c.c.	Observed value c.c.
10.00	0.35
20.00	0.70
50.00	1.75

II. 実験方法及び結果:-

約 0.01n KBr を第 1 表に示す如く、蒸發皿にとり、之に NaClO 溶液 (1c.c. 中有効塩素量 35.5mg) 5.0c.c. 乃至 10.0c.c. を加え、そのまゝ重湯煎上に於て蒸發乾涸して、之に少量の水を加えては蒸發乾涸する事を反覆し、残渣に 1% 石炭酸 5.0c.c. を加えて充分混合して Bordeaux による着色存続を認めめた後、5% KI 溶液 5.0c.c. と 6n H_2SO_4 10.0c.c. とを加え、 0.01n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で常法

に従つて滴定した。その結果は第 1 表に示す通りである。

次に 0.01n KI 溶液を試料として同様實驗した結果は第 2 表に示す通りである。

第 1 表及び第 2 表で見ると、此の條件に於て、 $\text{Br}^- \rightarrow \text{BrO}_3^-$ 及び $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$ の反應は完全に行はれることを知つた。此の場合 $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$ の反應の場合には $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_4^-$ なる反應も行はれるのではないかと考えられるのであるが、

弱アルカリ性では、 Cl^- に依て $\text{IO}_4^- \rightarrow \text{IO}_3^-$ なる反應が進行するものと考えられる。

尙大量の Cl^- の存在の影響を検するため KBr 及び KI を添加せず、 $2n \text{ NaCl}$ を種々量とつて之に對して前同様實驗した結果は第3表の通りである。

第3表に見る如く NaCl を添加すると加えた Cl^- の量に比べては僅少であるが、加えた NaCl の量に比例して $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を消費する事を知つた。此の事は後に判つた事であるが、用いた NaCl は國産の保登付試薬であるが、此の中に微量の Br^- ($2n \text{ NaCl}$ 50c.c. 中約 0.2mg 即ち Cl の約 1/17,000.) を含有してをり、又 NaClO 調製のために用いた工業用食塩中の Br が全部 Cl と共に NaOH に吸収せられたとすれば工業用食塩中には Br は約 0.0175% 含まれてゐることが判つた。従つて是等の値は凡て實驗に當つては初めに白試験を行つて其の値を差引いて滴定値として表す事とした。尙食塩中の Br^- の含有量測定に就ては後に別に記す。

Cl^- の大量の共存の下に於て Br^- , I^- を定量出来るか否かを確めるために $2n \text{ NaCl}$ 水溶液 10.0c.c. に對して、夫々第4表の如く KBr 及び KI 水溶液を添加して上と同様の實驗を行つた。尙、緩衝液として NaHCO_3 を加える事の要否を確めた。その結果は第4表に示す通りである。本實驗に用いた NaClO 溶液の有効塩素は 1c.c. 中 39mg、アルカリ度 0.4n であつた。

Table 4

0.05n KBr c.c.	0.01n KI c.c.	NaHCO_3 g	Observed value c.c.	Theoretical value c.c.
10.00	0	1.00	29.15	29.16
10.00	0	0	29.20	29.16
5.00	0	1.00	14.55	14.60
5.00	0	0	14.60	14.60
2.00	0	1.00	5.90	5.83
2.00	0	0	5.90	5.83
1.00	0	1.00	2.90	2.92
1.00	0	0	3.00	2.92
0	5.00	1.00	28.90	28.82
0	5.00	0	28.85	28.82
5.00	5.00	1.00	43.40	43.40
5.00	5.00	0	43.35	43.40
2.00	5.00	1.00	34.75	34.65
2.00	5.00	0	34.75	34.65

第4表で明かな様に大量の Cl^- が存在しても、微量の Br^- 及び I^- を定量し得る事が明となつた。又此の程度アルカリ度では、 NaHCO_3 添加の要がない。

第4表でも明かな様に此の操作では Br^- と I^- が共存するときは兩者の含量が定量せられる。 I^- のみを定量するためには前にも述べた様に數多くの良法が發表せられてゐるので、斯る方法によつて Br^- と I^- との含量が得られれば別に定量した I^- の量から Br^- の量を知る事が出来る。又 I^- の

みを驅逐せる後に Br^- を定量することも出来るわけである。1例を挙げれば第5表に示す通りである。

第5表に示した※印のものは、豫め I^- を $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ 10.0c.c. と 3% H_2O_2 5.0c.c. を加えて數分間放置後煮沸して遊離せる I_2 を除いた後 $2n \text{ NaOH}$ で中性乃至微アルカリ性として再び煮沸して H_2O_2 を分解除去した後前と同様に實驗したものである。即ち※印のものは Br^- のみを、※印なきものは $\text{Br}^- + \text{I}^-$ を示してゐる。従つて兩者の差は I^- に相當するわけである。本實驗に於ても凡て $2n \text{ NaCl}$ 10.0c.c. の共存下に於ける定量である。

以上の實驗の結果、次に示す様な Br^- 及び I^- の定量法を得た。

[定 量 法]

各種ハロゲン化物 (Br として 8mg、 I として 10mg 以下) を含有する試料溶液を蒸發皿に 10~25c.c.

Table 5

0.005n KBr c.c.	0.01n KI c.c.	Observed value c.c.	Theoretical value c.c.
10.00	5.00	58.00	57.98
* 10.00	5.00	29.20	29.16
5.00	5.00	43.42	43.40
* 5.00	5.00	14.60	14.60
1.00	5.00	31.85	31.74
* 1.00	5.00	2.95	2.94

とり、NaHCO₃ 1~2g を添加した後（大低の場合必要がないが安全のため）NaClO 溶液（前に試薬として記した方法による。1c.c. 中の有効塩素は 20mg 以上）を正確に 5.0c.c. を加え（前に記した如く NaCl より由来する微量の臭素による滴定値の補正を要する故正確にとらなければならない）重湯煎上で注意して蒸発乾涸し、少量の熱湯を加えて再び蒸発乾涸する。残渣を水に溶解して三角フラスコに又はコニカルピーカーに移し、1% 石炭酸 5.0c.c. を加えてよく混合し、Bordeaux 又は Methyl red 溶

液 1 滴の着色の存続を確認してから 5% KI 溶液 5.0c.c. 及び 6n H₂SO₄ 10~20c.c. を加えて、遊離せられた I₂ を 0.01n Na₂S₂O₃ 溶液で常法に如く滴定して、Br⁻ と I⁻ との含量を求める。別に I⁻ のみを定量するか、或は H₂O₂ と硫酸等によつて I⁻ を駆逐してから後上記の方法で臭素を定量し、その差から両者の値を算出する。

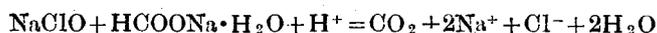
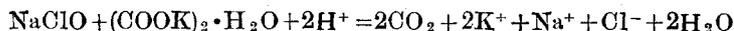
本定量法に於ては Br⁻, I⁻ に對して夫々 2,200 倍、1,400 倍の Cl⁻ が存在しても妨害されずに定量される。

4. 實驗方法及結果及び考察（Ⅱ）

Br⁻→BrO₃⁻, I⁻→IO₃⁻ なる反應を NaClO を用いて行はしめる場合に、溶液を微酸性乃至微アルカリ性とする必要があらうという豫想は先に報告した通りであるが、醋酸の如き弱酸とその塩とで適当な微酸性とすれば BrO₃⁻→Br⁻, IO₃⁻→I⁻ の如き逆反應を防止し得ると考えられる。即ち醋酸々性に於ては NaClO は略々 HClO の形態になつてゐると思はれるが、Br⁻ 又は I⁻ を酸化する反應は次の如く考えられる。



茲に生じた H⁺ は共存する醋酸ソーダの爲に弱電解質の醋酸となり、酸化反應が進行すると考えられる。従つて生成した BrO₃⁻ 及び IO₃⁻ は分解する事なく過剰の HClO を分解する還元劑を選定すれば、沃素滴定法により Br⁻ を BrO₃⁻, I⁻ を IO₃⁻ の状態で定量し得ると考えられる。還元劑としては、後に記す如く、此の程度の酸性條件に於ては、蟻酸ナトリウム、蓆酸カリウム、蓆酸アンモニウム等が適當である事を知つた。即ち 1n NaClO 溶液（1c.c. 中有効塩素は 35.5mg）5.0c.c. は pH 4.4~4.7 に於ては (COOK)₂·2H₂O, HCOONa·H₂O 及び (COONH₄)₂·2H₂O の各 0.5g 以上を用うる事によつて定量的に分解せられる事を知つた。其の分解反應は次の化學方程式で示されるものとする。



(1) 實驗と結果

夫々 0.01n の KBrO₃ 及び KIO₃ 10.00c.c. 及び是等の混合液に 2n NaCl の種々量を加え、之に 1mol CH₃COOH 及び 1mol CH₃COONa 各 5.0c.c. 宛を加え、全液量を約 50c.c. になる様にし pH 4.6~4.7 として 1 分間煮沸せる後 10% (COOK)₂·2H₂O 5.0c.c. を加えて 5 分間煮沸し、冷却後 5%

Table 6

0.01n KBr c.c.	0.01n KIO ₃ c.c.	2n NaCl c.c.	Observed value c.c.	Theoretical value c.c.
10.00	0	0	11.83	11.90
10.00	0	5.00	11.90	11.90
10.00	0	10.00	11.90	11.90
10.00	0	20.00	11.90	11.90
0	10.00	0	12.95	12.94
0	10.00	5.00	12.95	12.94
0	10.00	10.00	12.95	12.94
0	10.00	20.00	12.95	12.94
10.00	10.00	0	24.40	24.84
10.00	10.00	20.00	24.85	24.84

Table 7

0.01n KBrO ₃ c.c.	0.01n KIO ₃ c.c.	2n NaCl c.c.	Observed value c.c.	Theoretical value c.c.
10.00	0	0	11.86	11.90
10.00	0	10.00	11.90	11.90
20.00	0	0	21.70	23.80
20.00	0	10.00	23.80	23.80
30.00	0	0	35.50	35.70
30.00	0	10.00	35.70	35.70
0	20.00	0	25.85	25.88
0	20.00	10.00	25.95	25.88
0	30.00	0	38.55	38.82
0	30.00	10.00	38.80	38.82

Table 8

0.01n KBrO ₃ c.c.	0.01n KIO ₃ c.c.	Observed value c.c.	Theoretical value c.c.
10.00	0	11.90	11.90
20.00	0	23.85	23.80
0	10.00	12.95	12.94
0	20.00	25.90	25.88

KI 溶液 5.0c.c. 及び 6n H₂SO₄ 10.0c.c. を加え、沃素滴定法によつて 0.01n Na₂S₂O₅ で滴定した結果は第6表に示す通りである。

第6表によつて見るに、0.01n の KBrO₃ 又は KIO₃ が夫々 10c.c. 存在する程度の濃度に於ては (COOK)₂ によつて大した影響も受けないが、NaCl が共存した方が、KBrO₃、KIO₃ の還元を完全に防止出来る如く思はれるので、KBrO₃、KIO₃ の濃度を更に大にして實驗して見た。

その結果は第7表に示す通りで、KBrO₃、KIO₃ は其の濃度が大きくなれば (COOK)₂ によつて一部還元せられるものの如くであるが此の場合 NaCl が相当量共存してゐれば還元は防止し得る事が判つた。

次に NaCl の影響を見るために、0.01n の KBrO₃ 又は KIO₃ の 10.00c.c. 又は 20.00c.c. と 2n NaCl 10.0c.c. とを共存せしめ、之に前同様 1mol CH₃COONa 及び 1mol CH₃COOH 溶液各 5.0c.c. 宛をえ 0.6n NaCl 溶

液 5.00c.c. と共に 1 分間煮沸後 10% (COOK)₂·H₂O 10.0c.c. を加えて 5 分間煮沸し、冷却後、前と同様沃素滴定を行つた。その結果は第8表に示す通りである。但し NaClO 中の BrO₃⁻ 又は IO₃⁻ 及び NaCl 中の Br⁻ 又は I⁻ は白試験によつて差引いた。

即ち、NaClO のみが完全に分解せられ、KBrO₃、KIO₃ は全く還元せられないこと

を明かにする事が出来た。

以上の予備実験の結果醋酸—醋酸ソーダ緩衝液で pH 4.3~4.7 に保つた溶液中に於て、添加した NaClO, NaCl に対する補正を行へば、相当量の NaCl の共存下に於ても Br⁻ 及び I⁻ は夫々 BrO₃⁻, IO₃⁻ として定量し得ると考えられるに至つたので次の実験を行つた。

前の実験(其の I) に於ては Br⁻ 0.8mg, I⁻ の 12mg を夫々 BrO₃⁻, IO₃⁻ に迄酸化するのに要する NaClO 中の有効塩素

は約 100mg 以上であつたが、CH₃COOH—CH₃COONa 緩衝液の場合にも、実験の結果略々同量を要する事を知つた。

KBr 及び KI は夫々分析用國産保證付 KBrO₃ 及び KIO₃ を再結晶して精製したものを、坩堝中で強熱分解して作製し、夫々 0.005n KBr 及び 0.005n KI 溶液として実験に供した。此の KBr 及び KI の供試液を種々量とり、1mol CH₃COOH 5.00c.c., 1mol CH₃COONa 5.0c.c. 及び 2n NaCl 10.00c.c. を三角フラスコ中に混合し、蒸留水で全液量を約 50c.c. となし pH 4.3~4.4 となし、之に NaClO 溶液 5.00c.c. を加え 1 分間煮沸し、次で 10% (COOK)₂ · H₂O 溶液 10.0c.c. を加えて 3~5 分間煮沸して冷却後再び pH を東洋濾紙の試験紙で測定して KI, H₂SO₄ を加えて前同様 0.01n N₂S₂O₈ で滴定した結果は、第 9 表に示す通りである。

第 9 表で見ると、此の場合には用いた NaClO のアルカリ度が可成り高い爲測定値が幾分高い様である。斯る場合には、緩衝液を變

Table 9

0.005n KBr c.c.	0.05n KI c.c.	pH		Observed value c.c.	Theoretical value c.c.
		Before oxidation	After oxidation		
10.00	0	4.6	6.8	31.00	30.03
5.00	0	4.6	6.8	15.05	15.02
2.00	0	4.7	6.8	6.15	6.00
1.00	0	4.6	7.0	3.05	3.00
0	10.00	4.6	6.8	29.15	29.14
0	5.00	4.6	6.8	14.70	14.57
0	2.00	4.6	6.8	5.85	5.83
0	1.00	4.7	6.8	2.95	2.91
10.00	2.00	4.7	6.8	36.10	35.86
2.00	10.00	4.7	6.8	35.23	35.14

Table 10

0.005n KBr c.c.	0.005n KI c.c.	pH		Observed value c.c.	Theoretical value c.c.
		Before oxidation	After oxidation		
20.00	0	4.3	4.8	59.90	60.06
10.00	0	4.3	4.8	30.00	30.03
8.00	0	4.4	5.0	24.05	24.02
6.00	0	4.3	5.0	18.05	18.02
5.00	0	4.3	4.8	15.00	15.02
4.00	0	4.4	5.0	12.05	12.01
3.00	0	4.4	4.8	9.00	9.01
2.00	0	4.4	4.8	6.00	6.00
1.00	0	4.3	4.8	3.00	3.00
0	20.00	4.4	4.8	58.00	58.28
0	10.00	4.4	5.0	29.10	29.14
0	8.00	4.4	4.8	23.30	23.31
0	6.00	4.3	5.0	17.45	17.48
0	5.00	4.3	5.0	14.60	14.57
0	4.00	4.3	5.0	11.70	11.66
0	3.00	4.3	4.8	8.75	8.74
0	2.00	4.4	4.8	5.80	5.83
0	1.00	4.4	5.0	2.90	2.91
10.00	2.00	4.4	5.0	35.90	35.86
2.00	10.00	4.4	5.0	35.15	35.14

えて 1mol CH₃COOH を 10.0c.c. 用い (1mol CH₃COONa は前と同様 5.0c.c. とする) pH を調節すれば第 10 表の如く満足すべき値が得られる。一般にアルカリ性の低い NaClO は不安定で短時間中にその濃度を減少する惧れがあるが、CH₃COOH の量を稍々多くして pH に注意をすれば心配はない事が判る。

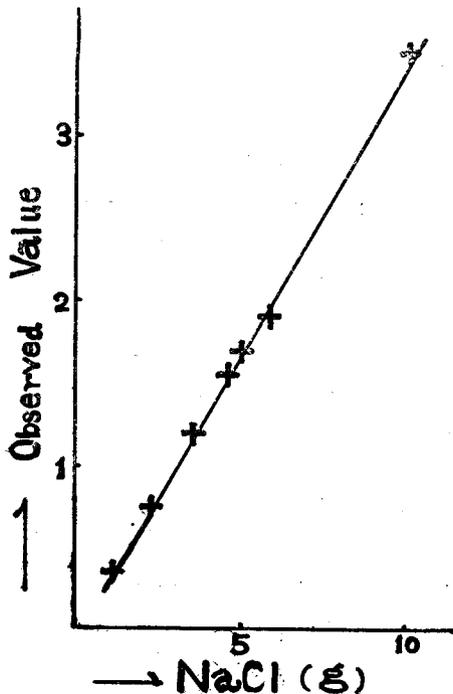
第 10 表に見る如く此の方法に於ては比較的大量の Cl⁻ (710mg) の共存下に於て CH₃COOH—CH₃COONa 緩衝液を用いて NaClO 溶液で微量の Br⁻ (0.4~8.0mg), I⁻ (0.6~1.2mg) を夫々 BrO₃⁻ 又は IO₃⁻ に迄酸化して、之を定量し得る事を知つた。

Table 11

NaCl	pH		Observed value c.c.
	Before oxidation	After oxidation	
2n solution 10.00c.c.	4.3	5.2	0.35
" 20.00c.c.	4.2	5.2	0.75
" 30.00c.c.	4.2	5.2	1.20
" 40.00c.c.	4.2	5.0	1.55
" 50.00c.c.	4.2	5.0	1.90
crystal 5.00g	4.2	5.2	1.70
" 10.00g	4.2	5.2	3.50

食塩、塩化カリウム等の塩化物或は NaClO 中には Br⁻ 又は I⁻ が含まれてゐると考えられるので、今迄の實驗に於ては之を補正して來たのであるが、之を確めるため、先づ國産保證付食塩を第 11 表の如くとり、CH₃COOH—CH₃COONa 緩衝液で pH 4.2~4.6 として 0.75n NaClO 5.00c.c. で酸化して過剰は 10% (COOK)₂ · H₂O 10.0c.c. で分解した、使用した NaClO は工業用塩酸の MnO₂ 酸化に上つて得られた塩素から作製した。此の 5.00c.c. のみによる白試験は 0.01n Na₂S₂O₃ 0.55c.c. であつて凡て滴定値よりは此の値を差引いて實驗値とした。その結果は第 11 表及び第 2 圖に示す通りである。

Fig. 2.



第 2 圖でも明かな様に、此の値は一直線をなし、用いた NaCl 量に比例してゐる。此のものは NaCl 中の Br⁻ 又は I⁻ によると考えられるので此の NaCl 10.00g をとり、豫め H₂O₂—H₂SO₄ によつて I⁻ 驅逐してから上と同様處置した所第 11 表値と全く一致した。従つて I⁻ は殆ど含まれてをらず、Br⁻ のみ含んでゐると考えられる。即ち此の NaCl 10.00g 中に Br⁻ の量は約 0.05mg となり、約 0.0005% の Br⁻ を含有する。同様の方法に従つて、國産最純 KCl 及び工業用食塩中の I⁻ 及び Br⁻ を定量した結果は I⁻ は定量されず Br⁻ のみであつた。その結果は、第 12 表の通りである。

第 12 表を見るに最純の KCl と雖も相當量の Br⁻ を含有してゐることが判る。工業用食塩中の Cl:Br の重量比は約 330:1

Table 12

Substance	Br %
Guaranteed NaCl for analysis	0.0005
Extra pure KCl for analysis	0.283
Crude NaCl for industry	0.189

であつて、既に知られてゐる海水中の Cl:Br 293:1 に接近してゐる。

前述の實驗に述べた如く、塩化物の大量共存下に於て微量の臭化物、沃化物を蒸發乾涸の方法によらずに定量する次の於法を見出す事が出来た。

【定量法】

臭化物 (Br^- として 0.4~8.0mg)、沃化物 (I^- として 0.6~12mg) を含有する試料液を三角フラスコに採り 1mol CH_3COOH 10.0~5.0c.c., 1mol CH_3COONa 5.0c.c. と水を加えて pH 4.2~4.7, 全液量を概ね 50c.c. とし、更に 2n NaCl 10.0c.c. と 0.6n 以上の濃度の NaClO 5.00c.c. とを添加して 1分間煮沸した後 10% $(\text{COOK})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10.0c.c. を加えて再び 3~5分間煮沸し、Methyl red 又は Bordeaux 溶液による着色の消失せざるに至らしめたる後冷却し、5% KI 5.0c.c. と 6n H_2SO_4 10.0c.c. を加えて遊離した I_2 を 0.01n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で常法に如く滴定する。尚、使用した NaClO 及び NaCl に就ては對照試驗を併行し、その値を滴定値から差引いて實驗値とする。勿論適當な方法で沃化物を除去した試料を用いる事によつて直接に Br^- を定量する事も出来る。

3 總 括

海水或は海藻の如く大量の塩化物と共に極めて少量の臭化物と沃化物が存在する場合に之等の三ハロゲン化物中のハロゲンを分離定量せんとして、2, 3の満足すべき方法を得た。その各々の方法は本文中に記してあるので省略する。

4 文 献

- (1) Treadwell & Hall: Analytical chemistry, vol. I, II.
- (2) Pregel: Quantitative Mikroanalyse, 4 Auflage 114-133 (1935)
- (3) Besh: Chem. Ztg, 39 405 (1915), Baubigny; Compt. rend. 127 1219 (1898), (1) p. 137
より引用
- (4) Baubigny & Chavanne: C. r. Acad. Sci. Paris 1197 (1903) 同上引用
- (5) Dieterle: Arch. Pharmaz. 261 73 (1925) 同上引用
- (6) Nomura & Murai: Bull. Soc. Chim. France s. 4, 35 217 (1924) 同上引用
- (7) Rupp, Wegener & Maiss: Arch. Pharmaz. 262 3 (1924) 同上引用
- (8) Zacherl & Kranick: Mikrochem. 11 61 (1932) 同上引用
- (9) 野村、村井: 日化 44 1027 (1924)
- (10) 落合、津田、坂本: 日化總 12, 216, 藥學 57 1032 (1937)
- (11) 太泰: 化學實驗學 第1部 第10卷 分析化學 II p. 412
- (12) Kolthoff & Sandell: Textbook of quantitative inorganic analysis 534 (1936)
- (13) Gooch & Blumenthal: J. Amer. Chem. Soc. 35 54 (1913)
- (14) Gooch & Cole: J. Amer. Chem. Soc. 37 257 (1915)
- (15) Engel: Compt. rend. 1263 (1894) 加藤兎郎著、標準定量分析法より引用

- (16) Benedict & Snell : J. Amer. Chem. Soc. 25 809 (1903)
- (17) Winkler : Parm. Zentr. 64 511 (1923) Chem. Abst. 18 730 (1924) より引用
- (18) Kendall : J. Amer. Chem. Soc. 34 894 (1912)
- (19) Sandusk : J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5 386 (1933)
- (20) Leipert : (2) p. 139 より引用
- (21) Meulin : Chem. Weekblad. 558 (1934) (9) より引用
- (22) Szabo : Z. Anal. Chem. 84 24 (1931) (9) より引用
- (23) Burkser : J. Applied Chem. (U. S. S. R.) 10 2153 (1937) Chem. Abst. 32 3293 (1938) より引用
- (24) Kolthoff & Yutz : J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9 75 (1937)

(水産科學研究所業績 第70號)