(東京大学理学部化学教室*) (昭和28年6月26日受理)

天然産硫化砒素の簡単な検出法

南 英一・池田 長生・石森達二郎

Simple Methods for the Detection of Natural Arsenic Sulfides

EIJI MINAMI, NAGAO IKEDA and TATSUJIRO ISHIMORI

(Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo)

Simple methods of detection of arsenic sulfides, such as found in the precipitate of hot spring, are investigated; samples containing large amount of sulfur, such as flower of sulfur, are taken for finding the methods to be carried out in field test in a short time.

The following three methods gave satisfactory results. (1) Heating of acidified silver nitrate solution and sample gives black coloration in the presence of arsenic and the presence of sulfur does not interfere the coloration. (2) Arsenic sulfide is reprecipitated by treating the sample with ammonia and nitric acid, and

the coloration with silver nitrate solution is applied for an approximate estimation of arsenic in samples containing comparatively large amount of arsenic.

(3) Detection of arsenic by the formation of silver arsenate. All of the above three methods are suitable for field test in a short time, among which (1) gives the highest sensitivity, (2) is possible for estimation of approximate content, and (3) is suitable for directive detection of arsenic; the combined use of these three methods is necessary in some cases to give effective result. (Received, June 26, 1953)

緒 言

最近栃木県那須湯本温泉に著しく多量の硫化砒素を含む温泉沈殿物が見出された。硫化砒素が天然に雄黄、鶏冠石などとして温泉地方、火山地方の噴気孔の昇華物の中にしばしば見出されることは周知の通りであるが、温泉沈殿物としてその存在の報告された例は極めて少く、本邦においては、僅かに青森県恐山温泉¹⁾および秋田県玉川温泉²⁾等の記載をみるに過ぎない。一方外国においても合衆国の Yellowstone National Park³⁾および Steamboat Spring⁴⁾の温泉沈殿物として報告されている程度である。邦須温泉、玉川温泉のような硫化水素を含む酸性泉は、本邦においては比較的多く、従ってその温泉沈殿物に多少の砒素の含まれる可能性も当然考えられ、このような試料中の砒素を現地で簡単に検出することがしばしば必要とされる。このような目的に適當するものとしては、Doelter の Handbuch⁵⁾中に、硝酸銀溶液と煮沸する方法が記載されている。しかし、著者等の検討した結果によれば、この方法では硫化砒素の外に遊離硫黄も同様の反応を呈することが明らかになった。したがって、この方法は前記の温泉でしばしば認められる硫黄華中の硫化砒素の検出には不適當である。筆者等は硫黄華のような硫黄を主成分とする温泉沈殿物中の硫化砒素の簡単な検出法を研究し、次に述べる3種の方法が何れも満足すべき結果を与えることを示した。

実験結果

筆者等の考案した3方法を便宜上夫々(1)酸性硝酸銀法、(2)硫化砒素再沈殿法および(3)砒酸銀法と名づけることとする。これらの方法は何れも野外実験の際の使用に適當するように、できるだけ試薬の数を少くし、

且つ簡単な操作で短時間にできるように配慮した。

1 酸性硝酸銀法 Doelter の前記書物に記載されている硝酸銀溶液と煮沸する方法によるときは、遊離硫黄も硫化砒素と同様の反応を呈するが、この際、硝酸銀溶液を硫酸で酸性にすることにより、硫黄の呈色を防ぐことができる。

試薬 酸性硝酸銀溶液；硝酸銀を稀硫酸(1:20)に溶解し、0.01N(備考1)の濃度にする。

操作 試料の適当量を試験管にとり、5~10ccの酸性硝酸銀溶液を加えて、数分間加熱煮沸する。硫化砒素の存在により、試料は黒変する。(備考2)

限界濃度 遊離硫黄中 0.1% As_2S_3

備考 (1) 硝酸銀溶液の濃度は0.1~0.01Nでは問題はないが、0.005N程度では、加熱を続けることにより、却って呈色がうすくなることがある。

(2) 上記の操作による黒色化の程度は、合成物と天然物とは差異があり、一般に合成物は濃く黒化する。その原因については未だ充分に明らかでないが、興味深いことである。なお**限界濃度**は天然産硫化砒素を硫黄で稀釈したものについても、合成物を稀釈したものについても0.1%である。

2 硫化砒素再沈殿法 上述の酸性硝酸銀法は加熱の操作を必要としているが、野外における検出法としては加熱を必要としない方法が望ましいことは勿論である。筆者らは天然産雄黄と合成硫化砒素との硝酸銀溶液に対する呈色反応を比較して観察したところ、天然産のものは常温で直ちには呈色を与えないのに対し、新しく合成した硫化砒素は硝酸銀溶液の添加により常温で直ちに黒色を呈することをみとめた。次に示す第2法は試料中の硫化砒素を一旦水酸化アルカリに溶解し、これより硫化

*東京都文京区本富士町1

砒素を新しく再沈澱させて硝酸銀溶液との反応を観察する方法である。尙、この方法は操作をできるだけ簡単にするために、再沈澱を完全にするための操作は別に施さず、**限界濃度**も幾分犠牲にしているが、遊離硫黄中1% As_2S_3 以上の硫化砒素を含む場合には硝酸銀に対する黒化度から大体の砒素含有量の推定が可能である長所を有している。

試薬 (1) 0.1N 水酸化カリウム溶液。

(2) 0.2N 硝酸

(3) 0.1N 硝酸銀溶液

(4) アルコール。

操作 試料に0.1N 水酸化カリウム溶液5ccを加え、常温でよく振盪した後、0.2N 硝酸5ccを加え、ガラス管によって呼気を通じ(備考1)、その後0.1N 硝酸銀溶液を約1cc(備考2)、アルコールを数滴(備考3)加え、振盪後傾瀉して褪色懸濁液をすてる。残った沈澱に0.1N 硝酸銀溶液5ccを添加する。硫化砒素の存在により直ちに黒色を呈する。

限界濃度 遊離硫黄中1% As_2S_3

備考 (1) この操作は、生成した硫化水素をできるだけ除去するのが目的である。

(2) 硝酸銀溶液の添加により、沈澱物の沈降が促進される。

(3) アルコールの添加により、硫黄の懸濁液が沈降する。

この方法により、硫黄中に含まれる硫化砒素の<1%, 1~10%, >10% の区別が可能である。

3 砒酸銀法 Feigl の著書⁶⁾に記載されている砒酸銀生成の方法もまたこの目的に適用することができる。既述の二方法が何れも硫化砒素中の硫化物硫黄と硝酸銀との反応に基いていたのに対して、本法は硫化砒素中の砒素に由来する砒酸塩と硝酸銀との反応である。

試薬 (1) 6N アンモニア水

(2) 0.1N 硝酸銀溶液

(3) 過酸化水素水

(4) 1N 醋酸アンモニウム溶液

操作 試料に水5ccを加え、6N アンモニア水数滴を添加し、よく振盪後濾過して、濾液を2分し、一方には0.1N 硝酸銀溶液を加える。硫化物硫黄の存在により黒変する(備考1)。他方には少量の過酸化水素水を加えて加熱し、砒素および硫化物硫黄を夫々砒酸塩、硫酸塩に酸化する。冷却後、少量の醋酸アンモニウム溶液および0.1N 硝酸銀溶液1ccを加える。砒素の存在により赤褐色を呈する。

備考 (1) 遊離硫黄のみの場合も、冷アンモニア水に幾分溶解して、硝酸銀により僅かに同様の呈色を示す。

以上に述べた三つの方法はそれぞれ特長を有し、(1)の酸性硝酸銀法は操作が最も簡単であり、且つ感度が最もよく、(2)の硫化砒素再沈澱法は加熱を必要とせず、且つ硫化砒素の大体の含有量を推定し得る利点があり、(3)の砒酸銀法では直接に砒素を検出し得る点がすぐれている。

第 1 表

試 料	実 験 法	酸性砒酸銀法	硫化砒素再沈澱法(%)	砒酸銀法
雄 黄	定 山 溪 (北海道)	+	—	—
"	玉 川 温 泉 (秋田県)	+	>10	+
鶏 冠 石	西 牧 鉦 山 (群馬県)	+	—	—
温泉沈澱物	那須湯本温泉 (栃木県)	+	>10(24.32)	+
"	元湯A	+	>10(18.28)	+
"	" B	+	~10(8.05)	+
"	" C	+	1~10(6.14)	+
"	" D	+	1~10(6.08)	+
"	谷平湯	+	1~10(4.17)	+
"	無名湯	+	1~10(3.58)	+
"	小松滝の湯	+	~ 1(1.08)	+
"	行人湯	+	< 1	+
"	玉川温泉C' (秋田県)	+		

実験例 上述の方法を用い天然産の硫黄華等について硫化砒素を検出した例を第1表に表示した。表中の記号(+)は硫化砒素の検出されたものであり、第3行の硫化砒素再沈澱法の欄には硫化砒素の含有量の大体の推定値を示し、更に括弧内には砒素の定量値から計算した As_2S_3 と

しての百分率の値を比較のために併せ記した。

結 言

上記の検出反応の際に、妨害になると考えられる元素として、第1法、第2法においては酸性で不溶性の硫化物を与える元素が一応問題になるが、これらは何れも、

第3法の際に妨害を及ぼさないから、第3法を併用することにより、事実上妨害イオンの心配なく、天然産硫化砒素の検出が可能である。

これらの三つの方法はそれぞれ特長を有しており、実験の目的に応じて適当に三法を使い分ければ能率的であり、更にこれらの方法の二つ以上を併せ用いれば、一層効果的であることは言を俟たない。

終りに臨み、この研究に要した費用の一部は文部省科学研究費より支出した。また、現地においては、玉川温泉については玉川温泉研究会より援助を受け、那須温泉については那須温泉株式会社より数々の援助を受けた。

記して厚く感謝の意を表する。

文 献

- (1) 「日本鉱物誌」, 第3版, 上巻, 36 (1947).
- (2) 菅沼市蔵: 東京物理学校雑誌, 469, 25 (1930).
- (3) "Dana's System of Mineralogy," 7th, Ed., New York, 1, 268 (1944).
- (4) *ibid.*
- (5) C. Doelter, H. Leitmeier: "Handbuch der Mineralchemie," Band IV, 1. Hälfte, (1926), S. 45.
- (6) F. Feigl: "Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen" 3. Aufl., Leipzig, (1938), S. 190.

(信越化学工業株式会社直江津工場*) (昭和28年7月7日受理)

石灰窒素分析法の研究(第1・2報)

稲 葉 栄 也

Studies on Analysis of Calcium Cyanamide. (I・II)

HIDEYA INABA

(Naoetsu Plant of Shin-Etsu Chemical Industry Company)

Part 1. An Improvement in the Quantitative Estimation of Dicyandiamide by Harger Method

Results of quantitative estimation of dicyandiamide in calcium cyanamide by various methods do not always give agreement and there are considerable variation. Furthermore, these methods require a considerable time and there are many difficulties in their practical application. The present report deals with the studies on the effects of the amount of sample

used, concentration of reagents, presence of impurities, and pH at the time of precipitation temperature and titrating condition in Harger method or "silver picrate method" with the result that this method is inaccurate in the presence of impurities, e. g. melamine and guanidine; a suitable method to be applicable in such a case is established with higher accuracy and rapidity in comparison with heretofore known methods. A preliminary report on the corrected values of solubilities is given. (Received, July 7, 1953).

Part 2. A Rapid Method of Estimation of Dicyandiamide as Guanylurea Nitrate

An improved Harger method described in the first report gave accuracy and rapidity. However, the method was not ideal in point of rapidity and further studies revealed that a satisfactory result was obtained by application of the formation of guanylurea nitrate from reaction of nitric acid. The method is to add a certain amount of nitric acid to an extracted solution

of calcium cyanamide, heat the mixture in a sealed container for 15 minutes at 100°C, the excess of nitric acid being estimated by titrating it with sodium hydroxide with an aim of estimations the amount of dicyandiamide from the amount of nitric acid consumed for the reaction. The time required for the reaction is 3 hours including the extraction, it does not require special reagents and its accuracy is $\pm 3\%$ of the content. (Received, July 7, 1953)

[第1報]

Harger 氏ジシアンジアミド定量法の改良

I 緒 言

石灰窒素の風化品及び水和石灰窒素若くは「オイレーション」とか「グラニレーション」を行ったものには、必ず「ジシアンジアミド」を含有し、往々にして肥料取締法に依る含有制限量（窒素態として1.2%）を超過する危険があり粒状石灰窒素製造上極めて重大なる問題である。普通我々は Ni-グアニールウレア法或はピクリン

酸銀法を使用するのであるが、両者の値は必ずしも一致しない。我々は当社における粒状石灰窒素製造研究の一環として、「ジシアンジアミド」定量に関する従来の諸法を検討した。今回はその内ピクリン酸銀法、即ち Harger 法に関し検討した結果及び考案せるその改良法につき報告する。

II Harger 法の検討

1) pH の影響

沈澱生成時に於ける pH の影響を検するため硝酸添加量を変え種々なる pH において実験した。結果は第1表の如くであり pH による影響は殆ど見受けられない。

* 新潟県直江津町