ジエチルジチオカルバミン酸銅を指示薬 とする微量シアンイオンの容量分析法

田中 善正, 山本 セツ*

ジエチルジチオカルバミン酸銅の四塩化炭素溶液を指示薬として微量のシアンイオンを硝酸第二水銀溶液で滴定する方法を考案した。すなわち滴定の途中は滴加した水銀イオンはシアンイオンと結合して指示薬と反応しないが、すべてのシアンイオンがシアン水銀となる量以上に硝酸水銀を滴加すると指示薬と水銀イオンが反応して指示薬溶液の脱色が起こり終点を知ることができた。本法によれば $0.0001M$ 硝酸第二水銀溶液を用い $30\sim 140\mu$ のシアン化カリウムが簡易かつ正確に定量できた。ハロゲンイオンおよび有機物は本定量法を障害したが、試料を酒石酸酸性となし蒸留した留液について本法を試み障害なくシアンイオンを定量することができた。

1 緒 言

著者らはさきにジエチルジチオカルバミン酸銅の四塩化炭素溶液が微量の水銀イオンによって脱色される反応を用いて、微量の水銀イオンをジエチルジチオカルバミン酸銅の四塩化炭素溶液で滴定する方法を報告したり。

この報告でも述べたように本定量法は臭素、ヨウ素、硫シアン、シアンなどのイオンの共存では滴定値に誤差を生じ、ことにシアンイオンの共存ではいちじるしく滴定値の減少をきたした。すなわちシアン水銀はジエチルジチオカルバミン酸銅と全然反応しないので、水銀の定量にシアンイオンを添加すればシアン水銀となった分だけ滴定値が減少した。そこで逆にこの反応を用いてシアンイオンの定量ができるのではないかと考えて実験をおこない満足すべき結果が得られたのでここに報告する。本定量法の骨子はジエチルジチオカルバミン酸銅の四塩化炭素溶液を指示薬としてシアンイオンを $0.0001M$ 硝酸第二水銀溶液で滴定するものであって、滴定の途中では滴加した水銀イオンはすべてシアン水銀となり指示薬とは反応せず四塩化炭素層は褐色を保ったが、存在したシアンイオンが全部シアン水銀となる量以上に硝酸第二水銀溶液を滴加すると、過剰の水銀イオンは指示薬と反応して四塩化炭素層の退色が始まった。さらに滴加をつづけ四塩化炭素層が完全に脱色するまでに要した ml 数をよみ、この値からあらかじめ測定しておいた指示薬ブランクすなわち指示薬溶液を脱色するのに要する硝酸水銀溶液の ml 数を差し引けば、残りはシアンイオンに対応する硝酸第二水銀溶液の量となり、簡易に微量のシアンイオンを定量することができた。

2 試薬溶液

$0.0001M$ ジエチルジチオカルバミン酸銅溶液（以下指示薬溶液と略称する）：ジエチルジチオカルバミン酸銅約 18 mg を四塩化炭素 500 ml に溶解してつくり褐色瓶中に貯えた。この溶液の指示薬ブランクの測定には、この 5 ml を正確に分液ロートに取り蒸留水約 20 ml を加え、次項で述べる $0.0001M$ 硝酸第二水銀溶液をビュレットから少量ずつ滴加してよく振りまぜ、四塩化炭素層が完全に脱色するまでに要する硝酸第二水銀溶液の量をはかり、この 5 分の 1 をもって指示薬溶液 1 ml に対応する $0.0001M$ 硝酸第二水銀溶液の量とした。この指示薬ブランクの値は指示薬溶液を褐色瓶中に保存しても徐々に変化したので、1週間ごとに測定しなおした。

$0.05M$ 硝酸第二水銀溶液：硝酸第二水銀 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$ 約 16.7 g に濃硝酸約 60 ml を加え蒸留水で希釈して全量を 1000 ml とし概略 $0.05M$ 溶液を調製し、これを常法にしたがって硫酸第二鉄アンモニウムを指示薬として硫シアン化アンモニウム標準液で滴定し正確な力価を決定した。本溶液は保存用の原液であって褐色瓶中に貯えた。

$0.0001M$ 硝酸第二水銀溶液：上記 $0.05M$ 硝酸第二水銀溶液 2 ml を正確に取り蒸留水を加えて全量を 1000 ml とした。本溶液を滴定に用いたのであるが、この調製は必ず使用当日おこなった。

3 直接法による定量法

3-1 滴定方法および定量結果

あらかじめ少量の水を入れた分液ロートに試料溶液の適当量を正確に取り、指示薬溶液 1 ml を正確に加え、

* 熊本大学薬学部：熊本市大江町九品寺

ビュレットから 0.0001M 硝酸第二水銀溶液を滴加してよく振りまぜた。四塩化炭素層の褐色が退色し始めれば注意して 1 滴ずつ硝酸水銀溶液を滴加して振りまぜ、四塩化炭素層が完全に脱色するまで滴定をつづけた。この時までに要した硝酸第二水銀溶液の量から指示薬ブランクの値を差し引いた ml 数をもってシアンイオンに対応する硝酸第二水銀溶液の量とした。計算は 1 モルの硝酸第二水銀が 2 モルのシアン化カリウムに対応する。したがって

$$0.0001M \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2 \text{ 1 ml} = 13.022 \gamma \text{ KCN}$$

として計算した。本滴定法の正確度を検するため含量既知のシアン化カリウム溶液の一定量を取って上記方法にしたがって定量した。シアン化カリウム溶液は概略 0.02 M の溶液をつくり、Liebig 法によって正確な含量を決定したのち炭酸不含の蒸留水で希釈したものを用いた。定量結果は Table I に示したように 30~140 γ のシアン化カリウムに対し最大 1.3 γ 、平均 0.4 γ の誤差で滴定することができた。

Table I Determination of KCN

KCN taken (γ)	0.0001M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (ml)	KCN found (γ)	Error (γ)
28.8	2.24	29.1	+0.3
"	2.20	28.7	-0.1
"	2.19	28.5	-0.3
43.2	3.25	42.3	-0.9
"	3.32	43.2	0
"	3.33	43.3	+0.1
57.6	4.35	56.8	-0.8
"	4.46	58.0	+0.4
"	4.43	57.7	+0.1
72.0	5.56	72.4	+0.4
"	5.52	71.9	-0.1
"	5.52	71.9	-0.1
100.5	7.62	99.2	-1.3
"	7.69	100.1	-0.4
"	7.75	100.9	+0.4
143.5	10.96	142.7	-0.8
"	11.03	143.6	+0.1
"	10.98	143.0	-0.5

3.2 共存イオンの影響

以上述べたように本定量法は微量のシアンイオンを簡易かつ正確に定量できるが、ハロゲンイオンの共存では滴定にいちじるしい誤差を生じた。たとえば 140.8 γ のシアン化カリウムを取り、各種濃度の塩化ナトリウム溶液を添加して 3.1 の方法でシアンイオンを定量した結果を Table II に示す。

Table II Determination of KCN in the presence of NaCl

NaCl added	0.0001M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (ml)	KCN found (γ)	Error (γ)
0	10.81	140.8	0
0.0001N 1 ml	9.01	117.3	23.5
" 5	8.07	105.1	35.7
0.001N 1	7.30	95.1	45.7
" 5	6.81	88.7	52.1
0.01N 1	4.42	57.6	83.2
" 2	4.03	52.5	88.3

4 蒸留法による定量法

直接法による定量はごく限られた試料にしか応用できず、著者らが目的としている裁判化学的な試料のように多量の有機物および塩化物の共存する場合には用いることができない。そこで著者はまずシアン化水素を水蒸気蒸留で留出させ、この留液について前記定量方法を試み妨害物質の影響を受けることなくシアンイオンを定量することができた。

4.1 蒸留方法および定量結果

内容約 100 ml の丸底コルベンに試料を取り 5% 酒石酸溶液 10 ml を加え水で希釈して全量約 50 ml となし、水浴中で加熱しつつこれに 30% 水酸化カリウム溶液を通じて炭酸ガスを除去した空気を導入した。シアン化水素は水蒸気および空気とともに留出するからリービッヒの冷却器を径三角フラスコの受器に導いた。受器にはあらかじめ 10% の水酸化ナトリウム溶液 1 ml を蒸留水 15 ml で希釈したものを入れ、冷却器の末端に接続したガラス管をこの液中に浸した。空気を徐々に通じながら約 15 分加熱するとシアン化水素は完全に留出するので、受器をはずし、 γ -ジニトロフェノール (0.1% アルコール溶液) 数滴を加え、指示薬の黄色がほとんど退色するまで希硫酸を加えて中和したのち、3.1 の方法にしたがってシアンイオンを定量した。中和の際最初はブロムフェノールブルーを用いたが、これは滴定の際指示薬の酸性色が四塩化炭素層に反映して終点の判定が困難であり、また水層と四塩化炭素層との境界に着色の浮遊物を生じたのでその使用を中止した。 γ -ジニトロフェノールを用い上記の条件で滴定すればその酸性色は無色であってなら障害が起らなかった。

また中和に用いる酸は必ず硫酸であることが必要で、もし塩酸や硝酸を用いると滴定値は理論値よりも小さくなった。含量既知のシアン化カリウム溶液を用い蒸留法にしたがって定量した結果は Table III に示したよう

に、シアン化カリウム 30~140 γ においてほとんど完全に留出し定量しうることが判明した。

Table III Determination of KCN after distillation

KCN taken (γ)	0.0001M Hg(NO ₃) ₂ (ml)	KCN found (γ)	Error (γ)
28.3	2.20	28.6	+0.3
"	2.17	28.3	0
70.8	5.42	70.6	-0.2
"	5.32	70.1	-0.7
100.5	7.67	99.9	-0.6
"	7.70	100.3	-0.2
143.5	11.00	143.2	-0.3
"	10.97	142.9	-0.6

4.2 食品中に混入したシアン化カリウムの定量

Table III の実験は単純なシアン化カリウム溶液についておこなったものであるが、さらに本定量法が裁判化学的な試料に応用できるかどうかを検討するため、食パ

Table IV Determination of KCN in bread after distillation

KCN taken (γ)	0.0001M Hg(NO ₃) ₂ (ml)	KCN found (γ)	Error (γ)
72.0	5.50	71.6	-0.4
"	5.48	71.4	-0.6
138.0	10.54	137.3	-0.7

ン2 g にシアン化カリウムを添加したものについて4.1の方法にしたがって定量をおこなった。その結果は Table IV に示す。

実験値は理論値よりやや低く出る傾向があるが、本定量法は十分実用分析として用い得ることが判明した。食パンを 5 g に増量した時は液量 50 ml ではコルペンの内容物が固化して蒸留を妨げ実験値は理論値より低くなった。

文 献

- 1) 田中善正, 山本セツ: 本誌, 5, 440 (1956).

☆

Volumetric determination of cyanide using cupric diethyldithiocarbamate as an indicator.
Yoshimasa TANAKA and Setsu YAMAMOTO (Faculty of Pharmacy, University of Kumamoto)

A new volumetric determination of micro quantities of cyanide has been investigated. A sample solution containing cyanide ions can be titrated by 0.0001M mercuric nitrate solution with carbon tetrachloride solution of cupric diethyldithiocarbamate as an indicator. At the end point, the brown coloration of carbon tetrachloride layer disappears. The quantitative determination of 30~140 γ of potassium cyanide can be made within an error of $\pm 1.3\gamma$. The presence of halide or organic matter causes an error, but after the steam distillation cyanide can be determined without any disturbance.

(Received June 18, 1959)

ジフェニルカルバチッド水銀紙を用いる 微量シアンイオンの検出および定量

田中 善正, 山本 セツ*

青紫色のジフェニルカルバチッド水銀紙は中性ないしアルカリ性でシアンイオンによって赤色を呈する。試料をマイクロガス発生器にとり重炭酸ナトリウムを加えて加熱し、発生するガスを水酸化ナトリウム溶液で湿した試験紙に接触させると、シアンイオンの存在で試験紙が赤変し 0.05 γ のシアンイオンまで検出することができた。硫化物は類似の反応を呈するが硝酸カドミウムを加えるとその障害が除去できた。またこの試験紙の変色した部分の長さはシアンイオンの量に比例し、その長さをはかることにより簡易に 1~10 γ のシアンイオンを定量することができた。本定量法は硫化物、フェリシアン化物、ヨウ化物の共存で誤差を生じたが前二者は硝酸カドミウムの添加によって後者は蒸留によって障害を除くことができた。また本法は裁判化学的な試料についても実施することができた。

* 熊本大学薬学部：熊本市大江町九品寺