還元で得た thiocresol の純品の等分子量混合物 $\frac{1}{100}$ mol をアルコール性の $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$ 30 cc に溶解して還元する. D. c. = 3.9 amp./100 cm², 3.2 amp. hour 還元し -disulfide 0.4g を得. -sulfinic acid 及び thiocresol を夫々 45%, 16% 回収した. 即ち反応に與つた兩者の比は約 1 : 1.5 である.

***p,p'*-Ditolyl disulfide の電解還元:** 電解によつて得た試料の純品 1.25g ($\frac{1}{100}$ mol.) をアルコール性の $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$ 30cc に溶解して行ふ.

D. c. = 10.3 amp./100cm², 電流効率良好. 通算電流効率 60%. 4.5 amp. hour の後電解液を處理して 1.12 g の thiocresol を得る. 收量 90%.

***p*-Toluenesulfinic chloride の電解還元:** 化學的に合成した⁶⁾新しい試料 (Fp 50~56°) 1.6g ($\frac{1}{100}$ mol) をアルコール性の $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$ 30cc に溶解して行ふ. D. c. = 5.1 amp./100cm². 電流効率良好. 0.96 amp. hour の後電解液を處理して -disulfoxide 0.4g 及び *p*-toluenesulfonic acid のエチルエステル微量を得る.

***p*-Toluenesulfinic acid の電解還元:** 化學的に合成⁶⁾した試料 1.6g ($\frac{1}{100}$ mol) をアルコール性 $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$ 30cc に溶解して行ふ. D. c. = 1.8 amp./100cm². 電流効率の殆んど 0% の時 (1.05 amp. hour) 電解液を處理して未反應の -sulfinic acid 0.6 g, -sulfonic acid 0.2g を得. *p*-toluenesulfonic acid は Amide⁴ 化合物として證明した.

***p,p'*-Ditolyl disulfone の電解還元:** -sulfinic acid を KMnO_4 で酸化して得た⁷⁾試料 1.7g ($\frac{1}{200}$ mol) をアルコール性 $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$ 30cc に溶解して行ふ. D. c. = 1.02 amp./100cm². 水素の吸収を殆んど認めず 0.42 amp. hour の後にも 1.65 g の試料を回収した.

***p*-Toluenesulfonic acid の電解還元:** -sulfonic acid の Na 鹽を HCl で酸性として得た試料 0.86 g ($\frac{1}{200}$ mol) をアルコール性の $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$ 30cc に溶解して行ふ. D. c. = 0.7 amp./100 cm². 水素の吸収を認めない.

京都大學醫學部藥學科

Summary

Electrolytic reduction of *p*-toluenesulfonyl chloride in alcoholic sulfuric acid solution with lead electrode resulted in obtaining *p*-thiocresol as the final product and *p,p'*-ditolyl disulfide, *p,p'*-ditolyl disulfoxide and *p*-toluenesulfinic acid as intermediate compounds.

As a result of the electrolytic reduction of these intermediates and *p*-toluenesulfinyl chloride, *p*-toluenesulfonic acid and *p,p'*-ditolyl disulfone, it was learned that -disulfide and -sulfinyl chloride possessed good current efficiencies and were easily reduced while -disulfoxide and -sulfinic acid possessed poor efficiencies and -sulfonic acid and -disulfone could not be reduced. Electrolytic reduction of a mixture of *p*-thiocresol and *p*-toluenesulfinic acid revealed the formation of -disulfide, this reaction being assumed as mol.: mol. Electrolysis of *p*-toluenesulfonyl chloride results in speedy formation of -disulfoxide which is reduced and forms thiocresol and -sulfinic acid. A mixture of these two compounds, while being reduced, reacts chemically to form -disulfide which is assumed to give a final product of thiocresol.

95. 内藤多喜夫, 木下彌兵衛, 林 閔一: 分析試薬としてのフェニールチオセミカルバチツドについて (第2報)

Takio Naito, Yahyoe Kinoshita and Junichi Hayashi :

Phenylthiosemicarbazide as Analytical Reagent. II.

(Nagoya College of Pharmacy)

フェニールチオセミカルバチツドが白金の定性分析用試薬として使用することが出来ることは既に發表されて

6) Hilditch, Smiles : Ber. 41, 4115 [1909]. 7) Hilditch : J. Chem. Soc. 93, 1526 [1908].

ある1)。即ちフェニールチオセミカルバチツドのアルコール飽和溶液を各種の金属イオンに作用させると特に Cu, Ni, Co, Pt の各々のイオンに對して鋭敏な呈色反應を示すことが知られた。(第1表)

第1表

イオン	反應時の液性と沈澱の色	確 認 限 度
Ni ⁺⁺	NaOH性 暗綠色	1cc中 9.8×10^{-6} g Ni
Ni ⁺⁺	NH ₄ OH性 赤褐色	1cc中 1.5×10^{-6} g Ni
Co ⁺⁺	NaOH性 藍青色	1cc中 9.8×10^{-7} g Co
Co ⁺⁺	NH ₄ OH性 青紫～青色	1cc中 1.5×10^{-6} g Co
Cu ⁺⁺	HCl 或は HAc 性又は中性 泥青色	1cc中 3.2×10^{-7} g Cu
Cu ⁺⁺	NaOH性 青黑色	1cc中 1.6×10^{-6} g Cu
Cu ⁺⁺	NH ₄ OH性 青黑色	1cc中 3.2×10^{-6} g Cu
Pt ⁺⁺⁺⁺	微HCl性 深綠色	1cc中 2×10^{-6} g Pt
Pt ⁺⁺⁺⁺	中性 深綠色	1cc中 4×10^{-8} g Pt

此處に挙げた反應の中で興味あるのは Cu と Pt に對する反應であるが本報告は Pt についてのみ行ふ。フェニールチオセミカルバチツドは白金 1 原子に對して 2 分子結合し、 $(C_7H_8N_3S)_2Pt$ の集成の分子内錯化合物であらうと既に内藤、鈴木¹⁾によつて推定せられた。此のものは深綠色の結晶である。著者等は更に此の化合物の生成する反應を定性分析だけでなく、定量分析に應用しやうと試みた。又フェニールチオセミカルバチツドはイリジウムには反應しないからイリジウムと共存する微量の白金の定量を企圖したが此れは後日報告する。著者等は先づ第一報¹⁾によつて白金と試薬とによる沈澱生成の最良の條件を再検討して、白金のイオンを最も定量的に沈澱させるには液性が pH 6~7 であることを知つた。若し pH が 7 よりも大きくなれば定量的に沈澱しなくなり、更に pH 9 以上となれば沈澱は生成しない。又 pH が 6 より小なる時も定量的に沈澱は得られない。又白金の濃度が極めて微量であつて單に深綠色に溶液を呈色させる 丈けの時でも 24 時間放置すれば殆んど沈澱となるから濾取することが出来る。然し此處に得られる沈澱は殆んど $(C_7H_8N_3S)_2Pt$ の集成のものであるが試薬自體によつて一部白金が還元せられて黒色の金屬白金を常に夾雜するので深綠色の沈澱をグーテ坩堝や硝子濾過器で濾取してそのまま乾燥して秤量し、定量することは出来ない。従つて沈澱を濾紙で濾取して灰化し金屬白金として秤量する必要がある。又此の沈澱は濃度の高いアルコールに少量ではあるが溶解する傾向があるから沈澱生成の際は成るべく溶液中のアルコールの濃度を低くする様にせねばならない。これ等の條件を満足させて定量すれば微量の白金を正確に定量することが出来る。従來白金の定量法として行なはれて居つた鹽化カリ法、即ち白金の檢液を苛性カリで中和し、これに僅かに過剰の鹽化カリ溶液を加へ、此の溶液に多量の無水アルコールを加へて 24 時間放置後、濾紙にて濾取し、80% アルコールで洗滌、常法によつて灰化熱灼し、冷後殘渣を溫洗し、再びその殘渣を濾紙にて濾取し、更に夾雜する鹽化カリを洗滌して除去した後、乾燥し灼熱して白金として秤量する 方法に比して、誤差も少く白金檢液の濃度微少でも優秀な結果が得られる。又鹽化カリ法による 定量法では多量のアルコールを必要とするが本法ではアルコールは試薬の溶劑として少量使用するだけであるから經濟的であり、且鹽化カリ法に比して操作も簡單であるから有利である。

本法による白金の定量は次の様にして行ふ。常法によつて得られた白金檢液 (1cc 中 0.03g Pt 含有の溶液とすれば 5cc 位迄が適當である。)を取り、水にて稀釋して 150~200 cc とし、液性を pH 6~7 に調節し、次にフェニールチオセミカルバチツドの 50% アルコール飽和溶液を少過剰に加へて水浴上で約 30 分間加溫する。此の

1) 内藤多喜夫、鈴木美智雄：本誌 56, 807 [昭和 11]

時緑色の沈澱が生成し、加温されるに従つて集合する。沈澱が完全に集合して溶液が淡黄褐色澄明になれば温時 No-5A の濾紙で濾過し、深緑色の沈澱は濾紙上で注意して熱湯で洗滌する。洗滌後濾紙と共に沈澱は60~80°C で乾燥後、磁製坩堝中で灰化し熱灼し恒量に達せしめる。此の方法を行ふ時試薬が少過剰にならないと沈澱が加温されても集合しないからその時は更に試薬を追加する。

本実験の検液は純白金 0.2900 g を取り王水 50cc と静かに熱し、王水減少すれば反覆追加して白金を完全に溶解せしめ、砂浴上で加熱を續けて乾涸に近づいた時濃鹽酸 30cc を追加し、此の操作を反覆して硝酸を除去し少量の鹽酸を加へて注意して殆ど乾涸し、冷後水を加へて 15°C に於いて 100 cc とした。此の溶液 1cc 中には白金 0.0029g 含有されるものとしたのを使用した。

第2表は上記検液中の白金をフェニールチオセミカルバチツドの 50% アルコール飽和溶液によつて沈澱させ定量した結果を示す。

第3表は鹽化カリ法によつて上記検液中の白金を定量した結果である。

第2表 沈澱試薬：フェニールチオセミカルバチツド

實驗番號	検液	理論値	實驗値	誤差
1	1cc	0.0029g Pt	0.0030g Pt	+0.0001 g
2	"	"	0.0029g Pt	±0.0000 g
3	"	"	0.0031g Pt	+0.0002 g
4	2cc	0.0058g Pt	0.0060g Pt	+0.0002 g
5	"	"	0.0057g Pt	-0.0001 g
6	"	"	0.0059g Pt	+0.0001 g
7	5cc	0.0145g Pt	0.0147g Pt	+0.0002 g
8	"	"	0.0144g Pt	-0.0001 g
9	"	"	0.0146g Pt	+0.0001 g

第3表 沈澱試薬：鹽化カリ

實驗番號	検液	理論値	實驗値	誤差
1	1cc	0.0029g Pt	0.0028g Pt	-0.0001 g
2	"	"	0.0024g Pt	-0.0005 g
3	"	"	0.0025g Pt	-0.0004 g
4	2cc	0.0058g Pt	0.0055g Pt	-0.0003 g
5	"	"	0.0054g Pt	-0.0004 g
6	"	"	0.0057g Pt	-0.0001 g
7	5cc	0.0145g Pt	0.0144g Pt	-0.0001 g
8	"	"	0.0146g Pt	+0.0001 g
9	"	"	0.0143g Pt	-0.0002 g

名古屋薬學専門學校

Summary

It has already been reported by Naito and Suzuki (J. Pharm. Soc., Japan, 56, 807(1936)) that phenylthiosemicarbazide gives sharp color reactions by the application of Cu, Ni, Co and Pt ions. The authors experimented with the quantitative determination of Pt by the use of this reagent. As a result, it was found that this method had advantages over the heretofore used KCl method. The method experimented was as follows: Pt is led to its chloride in the usual manner, the solution corrected to pH 6~7, saturated 50% alcoholic solution of this reagent is added and warmed on a water bath. The deep blue precipitate formed is filtered on a filter paper, washed, dried and fused in a porcelain crucible. Pt is weighed as metal Pt.