

分析化学の学生実習に関する考察 (第1報)

キョウニン水中のシアン化水素の銀滴定

小林恵子，河合 聡，窪田種一

(岐阜薬科大学薬品分析化学教室)

Discussion on Experiments of Analytical Chemistry for Students. I. Silver Nitrate Titration of Cyanide in Apricot Kernel Water

KEIKO KOBAYASHI, SATOSHI KAWAI, TANEKAZU KUBOTA

Department of Pharmaceutical Analyses, Gifu College of Pharmacy

(Received August 22, 1980)

Apricot Kernel Water contains mandelonitrile which liberates quantitatively cyanide by adding ammonia solution. The cyanide produced is titrated with 0.1 N silver nitrate using potassium iodide as an indicator. In this paper, the activity of ammonia and sodium hydroxide on the decomposition of mandelonitrile was compared and discussed. As seen from the results listed in Table, there is no difference between NH_3 and OH^- , which means that the decomposition of mandelonitrile into cyanide proceeds depending on the amount of a basic compound added, but not on pH of the solution.

1 ま え が き

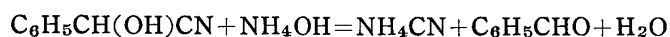
学生向きの分析実習テーマとして、すでに操作法が確立しているものの中に、何故そういうことをするのか、その理由が不明確なものが少なくない。関連資料を調べても納得のいく説明は見出せない。それらについて逐次考察を加えることは、学生実習をより充実させる点で意義のあることと判断し、今回は「キョウニン水中のシアン化水素の銀滴定」を取り上げ、考察を加えた。

2 キョウニン水の定量

市販キョウニン水はマンデルニトリルを含み、その濃度はシアン化水素 ($\text{HCN} : 27.03$) として $0.09 \sim 0.11$ W/V % と規定されている。第九改正日本薬局方によれば、その定量法は次の通りである。

本品 25ml を正確に量り、水 100ml, ヨウ化カリウム試液 2 ml およびアンモニア試液 1 ml を加え、持続する黄色の混濁を生じるまで 0.1N 硝酸銀液で滴定する。

この定量法は有名な Liebig-Dénigès 法の具体例として広く学生実習に取り上げられているテーマである。しかし、アンモニア試液 1 ml を加える理由は明確ではない。一般解説書では、アンモニアアルカリ性になるとマンデルニトリルは次のように分解してシアンイオンを遊離している。



マンデルニトリルの定量的分解はアンモニア試液でなくてはならないものか。それとも水酸化ナトリウム溶液でも有効なのか。誰しも疑問に思うところであるが、それについての知見は見られない。

3 実験方法

そこで次のような実験を行った。キョウニン水 10ml を正確に量り、水 50ml, ヨウ化カリウム試液 1 ml および

アンモニア試液（または、水酸化ナトリウム溶液）の一定量を加えて、持続する黄色の混濁を生じるまで 0.1N 硝酸銀で滴定する。

4 実験結果

実験結果はまとめて表示した。滴定検液の pH およびマンデルニトリルの分解率の概数をも合せて示した。分解率は、0.1N 硝酸銀の滴定量 2.02ml を100として算出した。

Table Activity of Basic Compounds on Decomposition of Mandelonitrile

amount of basic compound added (ml)	pH of test solution (measured)	amount of 0.1N AgNO ₃ (ml)	rate of decomposition of mandelonitrile (%)	
10%NH ₃	0.50	2.02	100	
		2.00		
		2.04		
	0.40	9.67	2.02	100
			2.00	
			2.00	
	0.30	9.55	2.01	100
			2.00	
			2.00	
	0.20	9.37	1.93	96
			1.90	
			1.95	
0.166	9.29	1.77	88	
		1.80		
		1.75		
0.10	9.10	1.20	59	
		1.20		
		1.20		
0.1N NaOH	0.50	8.55	12	
		0.23		
		0.24		
1.50	9.31	0.76	37	
		0.70		
		0.79		
1N NaOH	0.19	9.79	65	
		1.31		
		1.30		
	0.50	10.51	1.36	80
			1.62	
			1.64	
	1.00	11.81	1.61	100
			2.02	
			2.01	
	1.50	12.21	2.04	100
			2.05	
			2.00	
2.00	12.38	2.00	100	
		2.02		
		2.05		
2.94M NH ₄ NO ₃	1.00	0.05	2	
		0.07		
		0.04		

5 考 察

アンモニア試液 (10W/V%, 5.88M) 0.5ml を加えた滴定検液の pH は約 9.74 であり, 1 N 水酸化ナトリウム 0.19ml を加えた場合の pH 9.79 とほぼ等しい。しかし, 実験結果を見ると, 1 N 水酸化ナトリウム 0.19ml ではマンデルニトリルの分解率は 65% と低い。1 N 水酸化ナトリウム 1.0ml を加えた条件ではじめてマンデルニトリルの分解は定量的に進行しており, このときの pH は 11.81 であり, OH⁻濃度は 0.016 モルであった。これ以上水酸化ナトリウム濃度を大きくしても硝酸銀滴定量に変化はなく, アンモニア試液 0.5ml 添加の場合と一致している。

ところで, アンモニア試液 0.5ml を加えた検液中のアンモニア濃度は約 0.048 モルであり 1 N 水酸化ナトリウム 1.0ml 加えた場合の OH⁻濃度 0.016 モルの 3 倍である。そこで, 検液中のアンモニア濃度をどこまで減少させたらマンデルニトリルの定量的分解に支障が現われるかについて検討した。実験結果が示すように, アンモニア試液の添加量が 0.2ml まで大きな変化がなく, 0.016 モルのアンモニア濃度を示す 0.166ml の添加 (pH=9.37) で分解率はやや低下し始め, 0.10ml の添加では著しく低下する。また, アンモニア試液 0.5ml と同じモル濃度の硝酸アンモニウムの添加では, 分解が全く起らないことから, NH₄⁺が関与していないことは明らかである。

また, 銀シアノ錯イオンの錯生成定数が 1.3×10^{21} であるのにくらべ, 水酸化銀の溶解度積は 1×10^{-8} である。従って水酸化ナトリウムの添加条件下で銀滴定を行なう場合, 水酸化銀の生成は全く起らず, 滴定は障害されない。

以上の考察より, マンデルニトリルの分解に密接に関与している要素は, pH で表わされるアルカリ性のつよさではなく, NH₃ や OH⁻などの塩基性化学種そのものの濃度であり, また, NH₃ と OH⁻との化学種の間には, マンデルニトリルを分解する点で本質的な違いはなく, 従ってキョウニン水中のシアン化水素の銀滴定においてアンモニア試液を使用しなければならないという必然性の存在しないことが明らかとなった。