

XII-3 標準液の調製と標定

(1) 0.1mol/L 硝酸銀液

AgNO₃ (169.87) 17.0g に水を加えて 1000mL とする。遮光保存。

【標定】 一次標定 標準物質：塩化ナトリウム NaCl(58.44)

Fajans 法 (指示薬：フルオレセインナトリウム試液) または電位差法 (銀電極) による。

0.1mol/L 硝酸銀液 1mL ≡ 5.844mg NaCl

Ex. 0.1mol/L 硝酸銀液のファクターを f 、NaCl の秤取量を w g、滴定値を v mL とすると、

$$5.844 \times 10^{-3} \times V \times f = w \text{ より、 } f = 171.16 \times \frac{w}{v}$$

(2) 0.1mol/L チオシアン酸アンモニウム液

NH₄SCN(76.12) 8g に水を加えて 1000mL とする。遮光保存。

【標定】 二次標定 二次標準：0.1mol/L 硝酸銀液 (factor= f') 25mL

Volhard 法による。 $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow \text{AgSCN} \downarrow + \text{NH}_4\text{NO}_3$ (in HNO₃ with Fe³⁺)

Ex. 0.1mol/L チオシアン酸アンモニウム液のファクターを f 、滴定値を V mL とすると、

$$0.1 \times f \times V = 0.1 \times f' \times 25 \text{ より、 } f = f' \times \frac{25}{V}$$

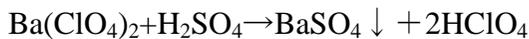
(3) 0.005mol/L 過塩素酸バリウム液

Ba(ClO₄)₂ (336.23) 1.7g を水 200mL に溶かし、2-プロパノールを加えて 1000mL とす

る。酸素フラスコ燃焼法のイオウの定量に用いる。

【標定】 二次標定 二次標準：0.005mol/L 硫酸

0.005mol/L Ba(ClO ₄) ₂	20mL (正確)
メタノール*	55mL
アルセナゾ III 試液	0.15mL



*アルコール濃度 (2-PrOH+MeOH) が約 70% のとき、アルセナゾⅢの
変色条件が最
も良い。

XII-4 沈殿滴定法各論

XII-4-1 ハロゲンの定量

(1) *Fajans* 法- 主として塩化物、ヨウ化物

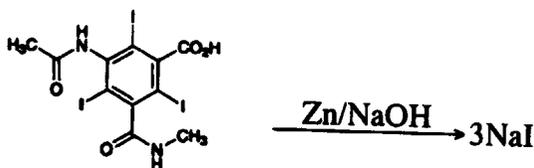
Ex. 塩化物

指示薬：フルオレセインナトリウム (pH7~10)

ヨウ化物

指示薬：テトラブロムフェノールフタレインエチルエステル (酢酸性)

Ex. イオタラム酸 Iotalamic Acid (X線造影剤、 $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{I}_3\text{N}_2\text{O}_4$: 613.92) の
定量

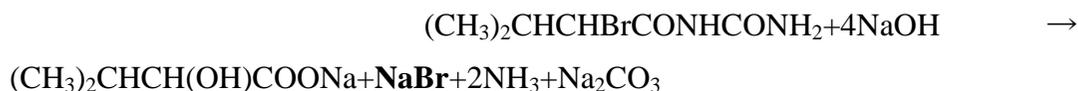


0.1mol/L AgNO_3 液 1mL \equiv 20.46 mg $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{I}_3\text{N}_2\text{O}_4$

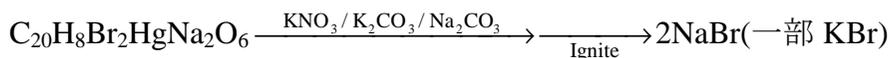
(2) *Volhard* 法- 主として臭化物 (一部の塩化物)

Exs. 臭化物

KBr, NaBr : ブロモバレリル尿素、マーキュロクロム (=ジブロムフル
オレセイン Hg)



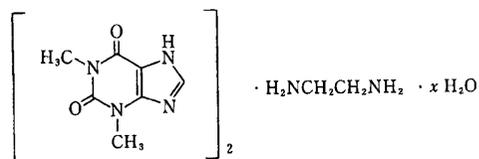
0.1mol/L AgNO_3 液 1mL \equiv 22.31mg $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_2$ (223.07)



*テオフィリンとエチレンジアミンから成

る水溶性複塩

*テオフィリンが不溶性の銀塩を生成する



ことを利用する。 *cf.* フェニトイン

*エチレンジアミン部分は中和法で定量する。

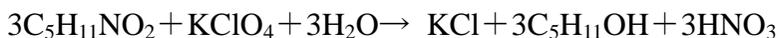
【テオフィリン部分の定量法】

試料約 0.25g をとり、水 50mL 及びアンモニア試液 8mL を加え、加温して溶かす。次に 0.1mol/L 硝酸銀液 20mL を加え、生じた沈殿をろ去する。ろ液と洗液を合わせ、硝酸を加えて酸性とし、過量の硝酸銀を 0.1mol/L チオシアン酸アンモニウム液で滴定する（指示薬：硫酸アンモニウム鉄(III)試液）。要空試験。

0.1mol/L AgNO₃ 1mL ≡ 18.02mg テオフィリン (C₇H₈N₄O₂ : 180.16)

(4)その他

Ex. 亜硝酸アミル C₅H₁₁NO₂ (117.15) : 狭心症治療薬、冠血管拡張薬
亜硝酸の還元性により塩素酸カリウムから KCl を生成させる。



*生成した KCl に過剰の AgNO₃ を加え、NH₄SCN で滴定する。

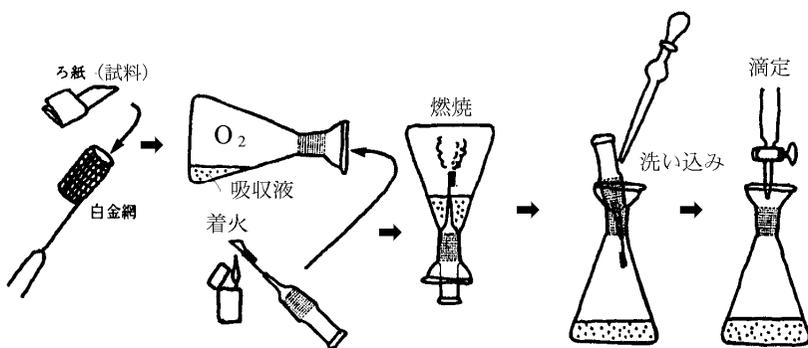
*亜硝酸アミルは 1/3 当量

∴ 3 モルの亜硝酸アミルから 1 モルの KCl

0.1mol/L AgNO₃ 1mL ≡ 117.15 ÷ 1/3 × 0.1 = 35.14mg C₅H₁₁NO₂

XII-4-3 酸素フラスコ燃焼法

有機化合物中のハロゲンおよびイオウを酸素を満たしたフラスコ中で燃焼させて無機化し、沈殿法で定量する（ただし、フッ素は吸光度法による）。



(1) ハロゲン : Cl^- , Br^- , I^-

燃焼で生成したハロゲンイオンは 1mol/L NaOH に吸収させる。

* Cl^- および Br^-

硝酸酸性にした後、2-PrOH を加え、0.005mol/L AgNO_3 で滴定 (電位差法)

$$0.005\text{mol/L AgNO}_3 \text{ 1mL} \equiv 0.1773\text{mg Cl}^- \quad (35.454)$$

$$0.005\text{mol/L AgNO}_3 \text{ 1mL} \equiv 0.3995\text{mg Br}^- \quad (79.904)$$

* I^-

検液に含まれる I_2 、 IO_3^- を I^- に還元するため、抱水ヒドラジン ($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 還元

剤) 溶液を加える。あとは Cl^- , Br^- と同様。

$$0.005\text{mol/L AgNO}_3 \text{ 1mL} \equiv 0.6345\text{mg I}^- \quad (126.90)$$

(2) ハロゲン : F^-

検液にアリザリンコンプレキソン試液を加えて発色させ、吸光度法 (600nm) で定量する。燃焼用フラスコには石英製のものを用いる。

(3) イオウ

検液にメタノールを加え、過量の 0.005mol/L $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ を加え、アルセナゾ(Ⅲ)を指示薬として 0.005mol/L H_2SO_4 で滴定する。

$$0.005\text{mol/L Ba}(\text{ClO}_4)_2 \text{ 1mL} \equiv 0.1603\text{mg S} \quad (32.06)$$

(4) 局方における定量例— 沈殿法によるもの

サラゾスルファピリジン (S) トリクロホスナトリウム (Cl)
チアントール (S)

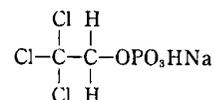
沈殿法によるものはこの3つだけ (JPXV)。

ただし、沈殿法以外の方法 (=ヨウ素法) によるものはある。

Ex. リオチロニンナトリウム、レボチロキシンナトリウム

Ex. トリクロホスナトリウム (リン酸トリクロルエチルナ
トリウム

$C_2H_3Cl_3NaO_4P$: 251.37) : 催眠薬 [トリクロロリン酸系]
0.005mol/L $AgNO_3$ 1mL \equiv 0.4190mg $C_2H_3Cl_3NaO_4P$ (3 当量)

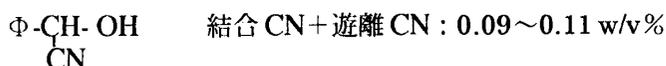


Ex. サラゾスルファピリジン $C_{18}H_{14}N_4O_5S$ (398.40) : 潰瘍性大腸炎治療薬
0.005mol/L $Ba(ClO_4)_2$ 1mL \equiv 1.992mg $C_{18}H_{14}N_4O_5S$

XII-4-4 シアン化物の定量

(1) キョウニン水 (杏仁水) : 鎮咳・去痰薬

主成分 : マンドロニトリル (ベンズアルデヒドシアンヒドリン)



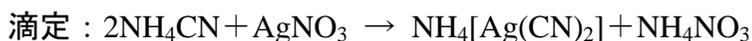
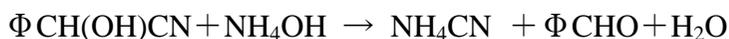
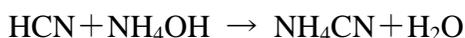
キョウニン中に含まれるアミグダリンがキョウニン中の酵
素エムルシンに

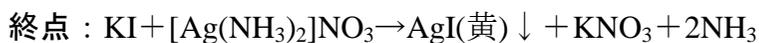
より分解されて生じたもの

Liebig-Dénigès 法により定量

キョウニン水	25mL	1mol/L KI	2mL
水	100mL	10% NH_4OH	1mL

持続する黄濁を生ずるまで 0.1mol/L 硝酸銀で滴定する





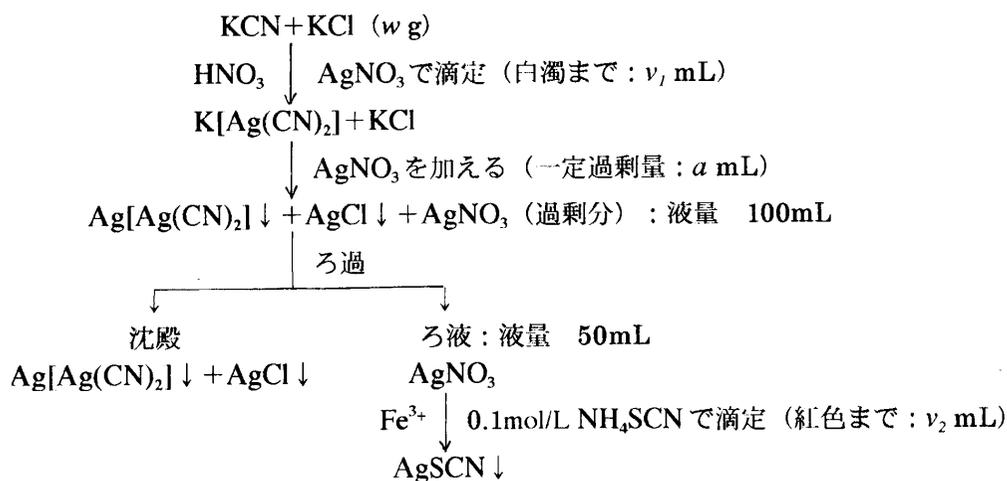
0.1mol/L AgNO_3 1mL \equiv 5.405mg HCN (27.025) : 0.5 当量!

(2) シアン化物と塩化物の分離定量

Liebig 法と *Volhard* 法の組み合わせによる

【Ex.】 KCN と KCl の混合物の分離定量

硝酸酸性で硝酸銀標準液により白濁を生ずるまで滴定し、更に一定過剰量の硝酸銀標準液を加えて CN^- 、 Cl^- を全て沈殿させて除く。次に過剰の硝酸銀をチオシアン酸アンモニウム標準液で逆滴定する（指示薬：硫酸アンモニウム鉄(III)試液）。



KCN の対応量： v_1

KCl の対応量： $a - v_1 - 2v_2$

【計算例】

$w = 0.3030$, $v_1 = 12.23$, $v_2 = 1.18$, $a = 30.00$ のとき、KCN (65.11) の含量を $x\%$ 、

KCl (74.55) の含量を $y\%$ とする、

$$\frac{0.3030 \times \frac{x}{100}}{\frac{65.11}{0.5}} = 0.1 \times \frac{12.23}{1000} \quad \therefore$$

$x = 52.56\%$

$$\frac{0.3030 \times \frac{y}{100}}{74.55} = 0.1 \times \frac{30.00 - 12.23 - 1.18 \times 2}{1000} \quad \therefore y = 37.91\%$$

【問】この分離定量では *Liebig-Dénigès* 法は使えない。その理由を考察せよ。