

# チオシアン酸カリウム溶液の調製と定量

Potassium thiocyanate solution: preparation and quantitation

原 田 雅 章

Masaaki HARADA

理科教育ユニット

(令和3年9月30日受付, 令和3年12月23日受理)

## 抄 録

チオシアン酸カリウムは, 3価の鉄イオン ( $\text{Fe}^{3+}$ ) と反応して血赤色溶液を生じるので, その検出に用いられる。常温では潮解性のある結晶性の固体なので, 水に良く溶けるが, 正確な濃度の溶液を調製するには何らかの方法により濃度を決定する必要がある。本論文では, 硝酸銀溶液を用いた沈殿滴定法により濃度を決定する実験についてまとめる。

## 1. 目的

チオシアン酸カリウム ( $\text{KSCN}$ , ロダンカリ) は, 高校化学の教科書で3価の鉄イオン ( $\text{Fe}^{3+}$ ) の検出試薬として登場する<sup>1)</sup>。 $\text{Fe}^{3+}$  を含む溶液に  $\text{KSCN}$  溶液の1~2滴を加えると, 赤色の可溶性錯塩を形成する。この反応は極めて鋭敏なので, 試料または試薬中に不純物として含まれる  $\text{Fe}^{3+}$  に注意が必要である<sup>2)</sup>。



チオシアン酸カリウムは, 常温で潮解性のある結晶性の固体で水に良く溶ける (Table 1)<sup>3)</sup>。なので, 試薬を長期保管しておくとも未開封でも潮解が進んでしまう。したがって, 溶液を調製する際には濃度を何らかの方法で定量する必要がある。

本報告では, 銀イオン  $\text{Ag}^+$  とチオシアン酸イオン  $\text{SCN}^-$  との沈殿生成反応を利用した沈殿滴定法<sup>4)</sup> (フォルハルト法) により, チオシアン酸カリウム溶液の濃度を決定することを検討する。

Table 1 Properties of potassium thiocyanate ( $\text{KSCN}$ )

Molar mass	97.181 g mol <sup>-1</sup>
Appearance	Colorless deliquescent crystals
Density	1.886 g/cm <sup>3</sup>
Melting point	173.2 °C
Boiling point	500 °C (decomposes)
Solubility in water	177 g/100 mL (0 °C) 217 g/100 mL (20 °C)

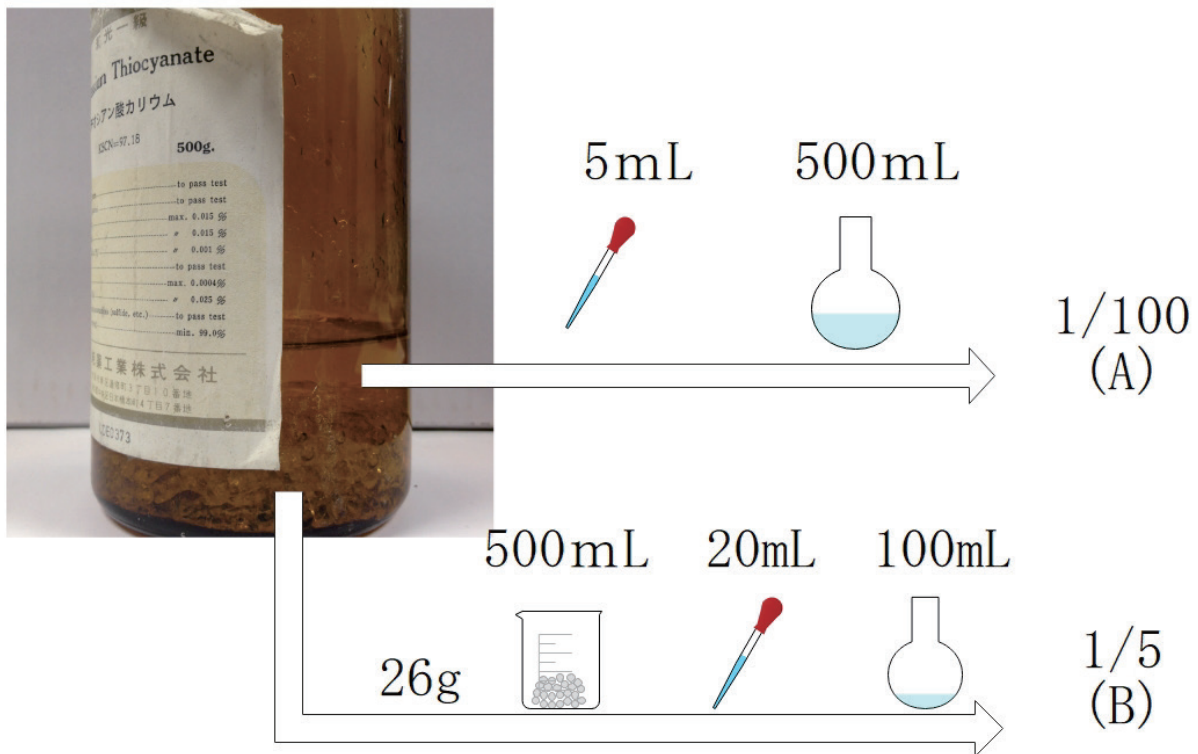


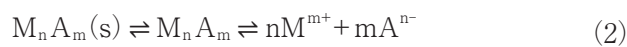
Figure 1 KSCN reagent and its preparation of solution (A) and (B)

## 2. 実験

### 2.1 沈殿滴定（フォルハルト法）の原理<sup>4)</sup>

沈殿滴定法（precipitation titration）は、滴定により沈殿生成が定量的に完結する反応を利用した分析法で、その代表的なものが硝酸銀（ $\text{AgNO}_3$ ）水溶液でハロゲン化物イオン（ $\text{X}^-$ ）やチオシアン酸イオン（ $\text{SCN}^-$ ）を滴定する銀滴定法（argentometry）である。

金属イオン  $\text{M}^{m+}$  と陰イオン  $\text{A}^{n-}$  からなる化合物  $\text{M}_n\text{A}_m$  の溶解平衡（(2) 式）および平衡定数（(3) 式）



$$K = \frac{[\text{M}^{m+}]^n [\text{A}^{n-}]^m}{[\text{M}_n\text{A}_m]} \quad (3)$$

において、液相中に沈殿  $\text{M}_n\text{A}_m(\text{s})$  が共存しているかぎり、液相中の  $\text{M}_n\text{A}_m$  の濃度  $[\text{M}_n\text{A}_m]$  は一定とみなせるので、

$$K[\text{M}_n\text{A}_m] = K_{\text{sp}} = [\text{M}^{m+}]^n [\text{A}^{n-}]^m \quad (4)$$

は定数となり、この  $K_{\text{sp}}$  を溶解度積（solubility product）とよぶ。 $K_{\text{sp}}$  の値は沈殿の種類と温度によって決まる（Table 2）。

一般に、 $K_{\text{sp}}$  の値が小さいほど沈殿の溶解度は小さく、より定量的に沈殿生成反応が進むことになる（溶液中の  $\text{M}^{m+}$  イオン及び  $\text{A}^{n-}$  イオンがほぼ 100% 沈殿することを意味する）。事実上この反応が 100% 進む場合、反応の完結を示してくれる適当な指示薬があれば、加えた  $\text{M}^{m+}$  の量から  $\text{A}^{n-}$  が定量できることになる。

Table 2 Solubility products of insoluble salts<sup>5)</sup> (25°C)

Compound : $M_nA_m$	Solubility product : $[M^{m+}]^n[A^{n-}]^m$	Solubility product value : $K_{sp}$
AgCl	$[Ag^+][Cl^-]$	$1.78 \times 10^{-10}$
AgBr	$[Ag^+][Br^-]$	$5.2 \times 10^{-13}$
AgI	$[Ag^+][I^-]$	$1.5 \times 10^{-16}$
AgSCN	$[Ag^+][SCN^-]$	$1.2 \times 10^{-12}$
$Ag_2CrO_4$	$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$	$4.1 \times 10^{-12}$
$BaSO_4$	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	$1.1 \times 10^{-10}$

滴定の終点の判定には、指示薬もしくは電気化学的な方法が用いられるが、指示薬を用いる方法としては、ファヤンス (Fajans) 法、モール (Mohr) 法、フォルハルト (Volhard) 法が代表的である。とくにフォルハルト法では、銀イオンをチオシアン酸イオン (SCN<sup>-</sup>) で滴定する場合、指示薬としてあらかじめ硫酸アンモニウム鉄 (Ⅲ) (鉄ミョウバンともいう)  $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  を加えておき、当量点までは銀イオンが過量に存在しているので、滴下された SCN<sup>-</sup> イオンが Ag<sup>+</sup> と沈殿を生成する ((5) 式)。当量点になると、Ag<sup>+</sup> がすべて消費されているので、滴下された SCN<sup>-</sup> は、鉄 (Ⅲ) イオンと反応して赤橙色の錯体  $FeSCN^{2+}$  が生成する ((6) 式) ので、この点を滴定の終点とする。



## 2. 2 フォルハルト法によるチオシアン酸カリウム溶液の定量<sup>6, 7)</sup>

### 2. 2. 1 試薬の調製

#### 0.1 M 硝酸銀標準溶液

予め重量を量っておいた秤量びんに、硝酸銀 ( $AgNO_3 = 169.87$ ) の結晶約 1.7 g を量り取り、乾燥器中で乾燥させる (110°C で約 30 分間)。乾燥後デシケーター中で室温まで冷却し、その重量を精秤する。これを水に溶かして、100 mL 褐色メスフラスコで全量を 100 mL とし、褐色びん中に保存する。

#### 6 M 硝酸

市販の濃硝酸 (濃度 60%, 密度 1.38 g/cm<sup>3</sup>) を蒸留水で 2.2 倍に希釈する。

#### 飽和硫酸鉄 (Ⅲ) アンモニウム溶液 (1 M 硝酸酸性溶液)

硫酸鉄 (Ⅲ) アンモニウム ( $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  または  $NH_4[Fe(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ )、式量 482.2) 8 g を水に溶かし、濃硝酸 8 mL を加えて全量を水で 100 mL にする。(溶け切らなかったのでもろ過して使用)

#### チオシアン酸カリウム溶液 (Figure 1)

(A) 試薬瓶中のチオシアン酸カリウム濃厚溶液 5 mL を取り、500 mL に希釈 (1/100 倍)。

(B) 試薬瓶中のチオシアン酸カリウム結晶 26 g を取り、純水に溶解して 500 mL とした。この溶液 20 mL を取り 100 mL に希釈 (1/5 倍)。

### 2. 2. 2 手順 (Figure 2)

10 mL ホールピペットで 0.1 M 硝酸銀標準溶液 10 mL を 100 mL の三角フラスコに取り、純水で約 40 mL に希釈する。これに 6 M 硝酸 5 mL と指示薬として硫酸鉄 (Ⅲ) アンモニウム溶液 1 mL を加え、スターラーでよく攪拌しながら 25 mL ビュレットからチオシアン酸カリウム溶液を滴下する。チオシアン酸銀の白色沈殿が徐々に増加し、当量点に近づくときチオシアン酸鉄 (Ⅲ) 錯体の赤色の消失速度がだんだん遅くなるから、完全に消失するのを待って 1 滴ずつ加えるようにする。十分に振り混ぜても、かすかな赤色が消えない点を終点とする。本操作を 2~3 回繰り返して、読み取った KSCN の滴下量の平均値を取ってチオシアン酸カリウム溶液の濃度を求める。

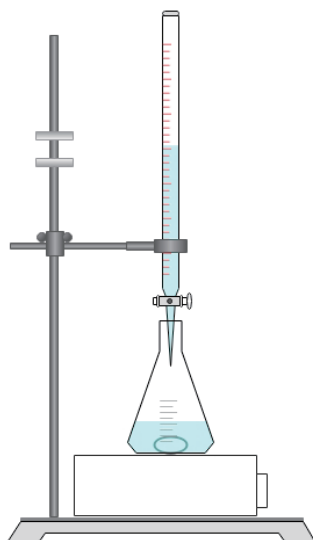


Figure 2 The experimental setup of precipitation titration

### 3. 結果と考察

2種類のチオシアン酸カリウム溶液 (A), (B) について定量を実施した。当量点前後での溶液の様子を Figure 3 に示す。また溶液 (A), (B) の滴定結果を Table 3 に示す。チオシアン酸カリウム滴下量  $v[\text{mL}]$  からチオシアン酸カリウム濃度  $c[\text{M}]$  は、

$$c \times \frac{v}{1000\text{mL/L}} = 0.1\text{M} \times \frac{10\text{mL}}{1000\text{mL/L}} \quad (7)$$

により計算される (右辺は硝酸銀の物質質量)。チオシアン酸カリウム試薬瓶中の濃厚溶液の濃度は、得られた (A) 溶液の濃度から、10.5 M と計算される。これをチオシアン酸カリウムの溶解度 (217 g/100 mL (20°C)) から計算される飽和溶液濃度 22 M と比較すると約半分程度の濃度であることがわかった。また試薬瓶中のチオシアン酸カリウム結晶は、得られた (B) 溶液の濃度から、ほぼ純粋な結晶として取り扱ってよいことがわかった (純度に換算すると 99%)。

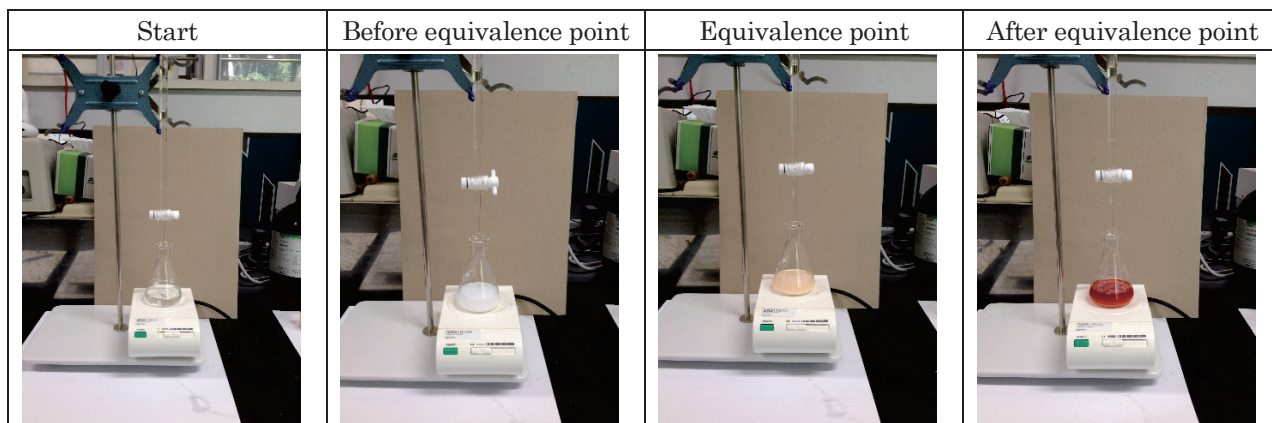


Figure 3 Photos during titration process

Table 3 Titration results of KSCN with AgNO<sub>3</sub>

	Solution (A)	Solution (B)
KSCN/mL	① 9.53 ② 9.59 ③ 9.51 ④ 9.52	① 9.42 ② 9.42 ③ 9.47
Concentration/M	0.105	0.106
Original concentration/M	10.5	0.530

#### 4. 参考文献

- 1) 辰巳敬ほか 16 名, 「改訂版化学」, p.261, 数研出版株式会社, 2017 年 (検定済)
- 2) 石橋雅義, 「実験分析化学」, p.60, 共立出版株式会社, 1996 年 (訂増 47 刷)
- 3) チオシアン酸カリウム - Wikipedia
- 4) R.A. デイ Jr., A.L. アンダーウッド 共著, 鳥居康男, 康智三 共訳, 「定量分析化学」, p.196, 培風館, 2001 年 (改訂第 13 刷)
- 5) 日本分析化学会編, 「分析化学データブック」, p.129, 丸善株式会社, 1986 年 (改訂 3 版第 3 刷)
- 6) 斎藤信房編, 「大学演習分析化学」, p.163, 裳華房, 1975 年 (修正第 16 版)
- 7) 阿部光雄編著, 「基礎化学選書 20 分析化学実験」, p.115, 裳華房, 1986 年 (第 1 版)

