was found that these changes in chemical constitution were accompanied with a certain regularity in the variations of those absorption characteristics. This regularity was found to be quite the same as that found in the case of bromo and methyl-bromo derivatives in the preceding report.

The reactivities of eath reagent with metal ions as well as the extraction coefficients of

their Hg^{2+} and Cu^{2+} complexes indicated that the most prominent factor the change of reactivities of dithizone derivatives was the position of the introduced functional groups, and the methyl group in *o*-position had the greatest influence. However, the induction effect of an introduced group on the reactivity was not so clear.

(Received Jan. 20, 1961)

有機化合物中のハロゲンとイオウの同時定量法

吉川 敬吉, 三井 哲夫*

著者らは吸収ロート法¹⁾を応用して、ハロゲンおよびイオウを共存する有機化合物中の両者を同時定量する方法の研究を行なった。

本法は、試料を燃焼させて生ずるハロゲンおよびイオウ酸化物を、まず吸収ロート法によって銀網に吸収させ、その増量を測定したのち、この銀網を電解し、でてくる硫酸根を EDTA 滴定する方法であって、従来行なわれていた温(熱)水抽出法に比べて抽出がすみやかであり、誤差はすくなく、分析所要時間も短く、同時定量法として好結果がえられることが明らかとなった。

1 緒 言

銀吸収法を応用して有機化合物中のハロゲンおよびイオウの同時定量を行なうために従来とられてきた方法^{2,3)}は、試料を燃焼させて生ずるハロゲンおよびイオウ酸化物を、加熱された銀にそれぞれハロゲン化銀、硫酸銀として吸収させ、銀の増量を測定したのち、つぎにこの銀を温(熱)水で洗うことによって硫酸銀のみを抽出し、銀の減量を測定してハロゲン、イオウの量を計算する方法であった。しかしこの方法は、分析誤差が大きく、精度の点で満足できないものであった。

その原因を追求するため、著者らも追試⁴⁾した。その結果、いったん酸素気流中で加熱された銀は水で洗うことによって、かなり多量に銀イオンとして溶出されてくるものであり、さらにまたその溶出量はかなり大きく変動するものであって、ともに分析上無視できない程度であることが明らかとなった。

河野ら⁵⁾は、銀網吸収法によってハロゲン、イオウの定量を行ない、くりかえし分析に使った銀網は硫酸浴中で電解することによって更新したのち再び使用している。

著者らは、試料を燃焼させて生ずるハロゲンおよびイオウ酸化物を吸収ロート法によって銀網に吸収させ、その増量を測定したのち、この銀網を電解してハロゲンイオンおよび硫酸根を抽出し、抽出液に塩化バリウム溶液を加えて硫酸根を硫酸バリウムとしたのち、過剰のバリウムイオンを EDTA 溶液によって滴定して硫酸根を定量して、ハロゲンは銀の増量とイオウの定量値との差から同時定量をすることを考え、硫酸根抽出法および定量法に検討を加え、従来の方法より良好な結果をえたので報告する。

2 分析装置、燃焼管、吸収ロートおよび硫酸根抽出装置

本実験に使用した分析装置^{6,7)}の構造を Fig. 1 に示した。燃焼管の尾部には Fig. 2 に示したように透明石英製の吸収ロートを取りつける。ガラス製すり合わせキャップには内管が封じこまれており、これに吸収ロートを細いポリエチレン管で連結する。またキャップの側管には空気精製のソーダ石灰管を連結する。燃焼管内には、固定炉によって加熱される部分に白金コンタクトを充てんする。

銀網吸収ロートおよび銀網から硫酸根を電解的に抽出するための装置を Fig. 3 に示した。吸収ロートの頭部

* 京都大学農学部農芸化学教室：京都市左京区北白川
追分町

Fig. 1 The apparatus

G : Gas holder, FL₁ : Flow-meter, P : Platinum-asbestos tube, F₁ : Pre-heater, A : Scavenging tube, F₂ : Automatic combustion furnace, T : Combustion tube, B : Platinum boat, F₃ : Stationary furnace, Pt : Platinum catalyst, F₄ : Silver heater, AF : Absorption funnel, S : Soda-lime tube, FL₂ : Flow-meter, M : Mariotte bottle

Fig. 2 Combustion tube and absorption-funnel

Fig. 3 Absorption (A) funnel and extraction apparatus (B)

は燃焼管に楽にそう入できる外径になっており、その頭部にそう入する銀網は、 $5 \times 10 \text{ cm}^2$ の銀網(80メッシュ)を両端をカギ状に曲げた1mm径の銀線に巻きつけて吸収ロート内に楽に出し入れできる太さに作ったものであ

る。

電解抽出装置の電解槽はガラス管であり、その上端にガラス製のハンガーを置き、これに銀線(1mm径)をとりつけて槽内につるす。銀線の下端のカギに銀網をひっかける。図中の supporter は銀網が白金線にふれないようにするためのガラス製の支えである。

3 試 薬

硫酸根を EDTA 滴定するに必要な試薬は、ほとんど上野⁹⁾の方法にしたがって調製した。ただ EDTA 標準液だけは著者らの経験で以下のように調製し、滴定終点をより明らかにすることができた。

M/200 EDTA 標準液: EDTA (2ナトリウム塩) 特級品 12.10 g, 特級塩化マグネシウム 1.04 g, 特級塩化亜鉛 0.68 g, および特級炭酸カルシウム 1.75 g を少量の塩酸にとかして煮沸したもの、を脱イオン水にとかして 1000 ml とし、この溶液に少量の 50% 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH を 8~9 にする。この標準液の力価は M/200 塩化カルシウム標準液に対して標準定してきめる。

M/200 塩化カルシウム標準液: 特級炭酸カルシウム 0.500 g を少量の塩酸にとかし、脱イオン水で 1000 ml とする。

M/100 塩化バリウム溶液: 特級塩化バリウム 2.443 g を脱イオン水にとかして 1000 ml とする。

緩液: 特級塩化アンモニウム 67.5 g, 特級アンモニア水 (28%) 570 ml を脱イオン水にとかして 1000 ml とする。

指示薬: エリオクロムブラック T 0.5 g, 塩酸ヒドロキシルアミン 4.5 g を無水メタノール 100 ml にとかし。

M/200 硫酸溶液: 濃硫酸(98%) 0.29 ml を脱イオン水にとかして 1000 ml とする。

4 分析操作法

分析装置のガスホルダーに酸素を充てんし、酸素精製炉の温度を $650 \sim 700^\circ \text{C}$, 固定炉の温度を $750 \sim 800^\circ \text{C}$,

加熱炉の温度を 500°C に保ち、酸素の流速を 8~10 ml/min になるよう調節する。つぎに燃焼管尾に吸収ロートをとりつけたキャップをはめ、マリオットびんの吸引流速を 16~20 ml/min に調節して、から焼きを 20 分間行なう。から焼きを終えた吸収ロートは常法によって重量を測定し、再び燃焼管尾にとりつけ、あらかじめ白金ボート中にはかりとった試料を燃焼管内の所定の位置に入れて自動燃焼炉を作動させる。試料の燃焼は 20 分間で完了するが、さらに 10 分間追出しを行なってから、吸収ロートをとりはずし、その増量を求める。

ハロゲンおよびイオウ酸化物を吸収させた銀網は電解装置についている銀線のカギでひっかけて吸収ロートから引き出し、あらかじめ M/200 硫酸溶液を正確に 10 ml 入れておいた電解槽内につす。白金線の方を ⊕ 極、銀線の方を ⊖ 極とし、直流電流を流して 8V, 0.3A で 15~20 分間電解を行なう。電解終了後、銀網を銀線とともに電解槽から引き出し、内容 200 ml の三角びん内につし、蒸留水で洗い、吸収ロートにもどす。つぎに電解槽内の抽出液を前の洗浄液と合し、さらに電解槽を蒸留水で洗いこむ。吸収ロートは頭部からメタノール数 ml を通して内部の銀網を洗い、メタノールに点火焼却して除き、約 5 分間から焼きしてつぎの分析に使う。

抽出液を入れた三角びんの口を小ロートでふたをし、内液を 1~2 分間沸とうさせてから、M/100 塩化バリウム溶液 10 ml を加え、さらに約 7 分間加熱後水冷し、緩衝液 1 ml, 指示薬数滴を加えて M/200 EDTA 標準液で滴定する。

なお、電解液には M/200 硫酸溶液 10 ml を使用しているから、このなかの硫酸根をあらかじめ定量しておく必要がある。それには M/200 硫酸溶液 10 ml をピペットで内容 200 ml の三角びんにとり、蒸留水約 20 ml を加えたのち、抽出液中の硫酸根定量のときと全く同様に処理して M/200 EDTA 標準液で滴定する。

5 計 算

試料中のハロゲンおよびイオウの量はつぎの式で計算される。

$$\text{イオウ}\% = \frac{(v_a - v_b) \times F \times 16.033}{S}$$

$$\text{ハロゲン}\% = \frac{[(w_a - w_b) - (v_a - v_b) \times F \times 0.48033] \times 100}{S}$$

ここに、 v_a は M/200 硫酸溶液 10 ml について滴定したときの M/200 EDTA 標準液の消費量 (ml), v_b は抽出液について滴定したときの M/200 EDTA 標準液の消費量 (ml), F は M/200 EDTA 標準液の力価, w_a

は試料燃焼後の吸収ロートの重量 (mg), w_b は試料燃焼前の吸収ロートの重量 (mg), S は試料の量である。

本法によって塩素とイオウあるいは臭素とイオウとを、共存する試料中の両者を同時定量したときの分析精度および正確さを Table I に示した。Table I から、ハロゲンのみを含む試料とイオウのみを含む試料とを合わせた混合試料では、その分析精度が共存試料よりやや劣っている傾向が見られる。しかしそれは混合試料においてはのおおの試料のはかりとった量が共存試料の量の約半分程度であるために、測定誤差が相対的に大きくなってくることによるものと考えられる。

Table I Statistical estimation of analytical results

Sample	<i>n</i>	Element	$\bar{x}$	$\bar{x}$ -Theory	σ
4-Chloro-benzene-sulfonamide	11	{Chlorine Sulfur}	18.658 16.675	+0.158 -0.055	±0.329 ±0.099
DDT+Sulfathiazole	10	{Chlorine Sulfur}	50.140 24.776	+0.130 -0.344	±0.774 ±0.263
2,4-D+Sulfonal	10	{Chlorine Sulfur}	32.473 27.933	+0.393 -0.157	±0.855 ±0.214
DDT+ <i>p</i> -Toluene-sulfonamide	10	{Chlorine Sulfur}	50.358 18.515	+0.348 -0.215	±1.199 ±0.307
4-Bromo-benzene-sulfonamide	10	{Bromine Sulfur}	33.503 13.638	-0.347 +0.058	±0.426 ±0.152
(α -Bromo-isovaleryl)-urea+Sulfonal	10	{Bromine Sulfur}	35.073 28.312	-0.747 +0.222	±0.818 ±0.256
(α -Bromo-isovaleryl)-urea+Sulfathiazole	10	{Bromine Sulfur}	35.489 24.897	-0.331 -0.223	±0.951 ±0.231

4-Chloro-benzenesulfonamide : Cl%=18.50, S%=16.73 ;
4-Bromo-benzenesulfonamide : Br%=33.85, S%=13.58 ;
DDT : Cl%=50.01; Sulfathiazole : S%=25.12; 2,4-D : Cl%=32.08 ; Sulfonal : S%=28.09; *p*-Toluenesulfonamide : S%=18.73 ; (α -Bromo-isovaleryl)-urea : Br%=35.82

n: 分析回数, $\bar{x}$: 平均値, σ : 標準偏差

6 考 察

6.1 電解抽出時間の検討

本法によって 4-chloro-benzenesulfonamide, 4-bromo-benzenesulfonamide および iodoform と sulfonal との混合試料の 3 種の試料を分析し、それぞれについて硫酸根の電解抽出に要する時間を検討した。

まず上記試料を燃焼させてハロゲンおよびイオウ酸化物を吸収させた銀網を一定時間電解し、電解液中の硫酸根を定量する。つぎに同じ銀網を再び一定時間電解し、電解液中の硫酸根を定量することをくりかえし行ない、M/200 EDTA 標準液の滴定値が電解液として使った M/200 硫酸溶液 10 ml に対する滴定値 (ブランク) と一致したときに、完全に硫酸根が銀網から抽出されたものと見なした。

結果は Table II および Table III に示したように 4-chloro-benzenesulfonamide および 4-bromo-benzenesulfonamide では硫酸根は約 5 分間の電解で完全に抽出されることがわかった。ところが iodoform と sulfonal の混合試料では Table IV に示したように、滴定値から見れば 40 分間電解してもなお硫酸根の抽出は不完全なように思われるにもかかわらず、第 1 回目の滴定値から計算したイオウの値はすでに理論値より高くでている。この理由は今のところ不明であり、ヨウ素とイオウの同時定量を本法によって行なうことはできない。

6.2 熱水抽出法について

著者らは硫酸根の電解抽出法に先だって、熱水抽出法も検討した。

方法は、まず試料を燃焼させて生ずるハロゲンおよびイオウ酸化物を吸収ロート内の銀線ロール (0.1mm 径

の銀線を束ね、これに同じ銀線を巻きつけたもので、吸収ロート内に楽に出し入れできる太さにしてある) に吸収させ、その増量を求める。銀線ロールを約 40 ml の蒸留水を入れた内容 200 ml の三角びん内に移し、ゆるやかに沸とうさせて銀線ロールから硫酸銀を抽出する。つぎに銀線ロールをピンセットでつまみ出し、吸収ロートにもどし、内部に少量の蒸留水をそそぎこんで洗い、洗液を抽出液と合する。抽出液を数分間煮沸し、M/200 塩化バリウム溶液 10 ml を加え、さらに 7 分間加熱後水冷し、緩衝液 1 ml、指示薬数滴を加えて M/200 EDTA 標準液で滴定する。

別に前もって M/200 塩化バリウム溶液 10 ml に対する M/200 EDTA 標準液の滴定値を求めておく。

試料中のハロゲンおよびイオウの量は 5 に示した式で計算される。ただし、この場合の式中の v_a は M/200 塩化バリウム溶液の 10 ml に対する M/200 EDTA 標準液の消費量 (ml) とする。

Table II Extraction time of SO_4^{2-}

No.	Sample (mg)	$\text{SO}_4 + \text{Cl}$ (mg)	Extraction time (min)	EDTA consumed (ml)	Blank value (ml)	SO_4 (mg)	S %	Δ %	Cl %	Δ %
1	4.795	3.287	5	6.19	10.88	2.344	16.32	-0.41	19.67	+1.17
			5	10.89		0.000				
			5	10.88		0.000				
2	4.719	3.225	5	6.18	10.88	2.349	16.61	-0.12	18.56	+0.06
			5	10.88		0.000				
			5	10.88		0.000				

Sample : 4-Chloro-benzenesulfonamide (S%=16.73, Cl%=18.50)

Table III Extraction time of SO_4^{2-}

No.	Sample (mg)	$\text{SO}_4 + \text{Br}$ (mg)	Extraction time (min)	EDTA consumed (ml)	Blank value (ml)	SO_4 (mg)	S %	Δ %	Br %	Δ %
1	4.652	3.466	5	4.27	8.03	1.883	13.51	-0.07	34.03	+0.18
			5	8.03		0.000				
			5	8.03		0.000				
2	4.812	3.582	5	4.13	8.03	1.955	13.56	-0.02	33.81	-0.04
			5	8.03		0.000				
			5	8.03		0.000				

Sample : 4-Bromo-benzenesulfonamide (S%=13.58, Br%=33.85)

Table IV Extraction time of SO_4^{2-}

No.	Sample (mg)	$\text{SO}_4 + \text{I}$ (mg)	Extraction time (min)	EDTA consumed (ml)	Blank value (ml)	SO_4 (mg)	S %	Δ %	I %	Δ %
1	Sulfonal(2.783)+Iodoform(2.081)	4.346	5	3.21	7.82	2.363	28.34	+0.25	95.29	-1.40
			5	7.74						
			5	7.76						
2	Sulfonal(2.672)+Iodoform(2.386)	4.546	20	3.38	7.82	2.277	28.44	+0.35	95.10	-1.59
			5	7.78						
			5	7.78						
			5	7.79						
			5	7.81						
3	Sulfonal(2.684)+Iodoform(3.336)	5.496	40	3.09	7.82	2.426	30.17	+2.08	92.03	-4.66
			5	7.80						

Sample : Sulfonal (S%=28.09), Iodoform (I%=96.69)

本法によって 4-chloro-benzenesulfonamide および 4-bromo-benzenesulfonamide を試料として分析を行ない, 硫酸銀の抽出に要する時間を検討した結果, Fig. 4 に見られるように前者では硫酸銀は 15~20 分間でほとんど完全に抽出されるが, 後者では抽出時間を 30~60 分にしてもなお抽出が不完全であることがわかった。

Fig. 4 Extraction time of sulfur

すなわち, 塩素とイオウ酸化物とを同時に吸収させた銀から硫酸銀を熱水抽出することは比較的簡単であるが, 臭素とイオウ酸化物とを同時に吸収させた銀からはそれが困難になるものと考えられる。同様にヨウ素とイオウ酸化物とを吸収させた銀から硫酸銀を熱水抽出することはさらに困難になるものと推察される。

ゆえに, 硫酸銀を熱水抽出してハロゲン, イオウの同

時定量を行なうことは, 塩素およびイオウを共存する試料中の両者を同時定量するときのみ応用できるものであることを知った。

本法によって 4-chloro-benzenesulfonamide を分析したときの分析精度および正確さを Table V に示した。

文 献

- 1) T. Mitsui, H. Sato : *Mikrochim. Acta*, 1956, 1603 (1956).
- 2) 三井哲夫 : 有機合成化学協会誌, 15, 92 (1957).
- 3) 河野哲郎, 佐藤恵子, 鈴木瑞枝, 磯部育子 : 農化, 29, 560 (1955).
- 4) 三井哲夫, 吉川敬吉 : 第 15 回有機元素分析懇談会講演 (1958).
- 5) 河野哲郎, 佐藤恵子, 鈴木瑞枝, 磯部育子 : 農化, 29, 560 (1955).
- 6) T. Mitsui, H. Sato : *Mikrochim. Acta*, 1956, 1603 (1956).
- 7) 三井哲夫 : 実験化学講座, 16, 229 (1959).
- 8) 上野景平, 山口靖人 : 本誌, 3, 331 (1954).

☆

Simultaneous micro-determination of halogens and sulfur in organic compounds. Keikichi YOSHIKAWA and Tetsuo MITSUI (Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kyoto University)

A method for the simultaneous micro-determinations of halogens and sulfur in organic substances is described.

Sample is burned in an oxygen stream contacting with a platinum catalyst, and halogen and sulfur dioxide formed are quantitatively absorbed on the silver gauze packed in an absorption funnel. A weight gain of the silver gauze represents the amount of halogen and sulfur tetraoxide.

Subsequently, the silver gauze is electrolyzed in a known volume of solution of sulfuric acid, of which the concentration has previously been determined, and sulfate ion extracted from the silver gauze is determined by EDTA titration.

(Received Jan. 31, 1961)

Table V Statistical estimation of analytical results

Sample	n	Element	$\bar{x}$	$\bar{x}$ -Theory	σ
4-Chloro-benzene-sulfonamide	10	Chlorine	18.374	-0.126	± 0.294
		Sulfur	16.723	-0.007	± 0.090

4-Chloro-benzenesulfonamide : Cl% = 18.50, S% = 16.73,

n : 分析回数, $\bar{x}$: 平均値, σ : 標準偏差