Anal. Chem., **29**, 577 (1957).

- 11) K. Goto, T. Komatsu, T. Furukawa: *Anal. Chim. Acta*, **27**, 331 (1962).
12) J. A. Platte, V. M. Marcy: *Anal. Chem.*, **31**, 1226(1959).

☆

Consecutive chelatometric titration of sum of calcium and magnesium, manganese, and zinc in acid mine drainage. Takao YOTSUYANAGI, Taku YAMAGUCHI, Katsumi GOTO and Masaichi NAGAYAMA (Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo-shi)

A new consecutive titration procedure with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) is proposed for the rapid determination of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} in acid mine waters. The procedure is based on the fact that manganese is liberated by a selective de-

composition of its cyano-complex when a suitable reducing agent is added to the solution containing cyano-complexes of these metal ions. The reaction is expressed as:

The sum of Ca and Mg is first obtained by direct titration at pH 10, by masking Zn^{2+} and Mn^{2+} with KCN and with thymol phthalein complexone (T. P. C.) as indicator. Manganese is then demasked by heating the solution to 60 to 70°C with sodium L-ascorbate and a known excess of EDTA, so that EDTA equivalent to manganese may be consumed. The remaining EDTA is titrated with standard Mg solution. Mn is calculated by difference. Zn can be determined by demasking the Zn cyano-complex with formaldehyde and titrating the liberated Zn with EDTA.

Extension to other metal combinations is suggested.

(Received Apr. 28, 1967)

カールフィッシャー法による活性塩素を含む物質の水分定量

室 井 要, 小川 邦彦, 石井八重子*

カールフィッシャー法による水分測定において、遊離塩素あるいは活性塩素はカールフィッシャー試薬と水との反応生成物であるヨウ化水素を酸化してヨウ素を遊離する妨害を示す。この妨害を抑制するのに、遊離塩素あるいは活性塩素を含む物質をあらかじめピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液で処理することにより、塩素が不活性化することを確かめた。

遊離塩素約 1% を含む四塩化炭素、1,2-ジクロロエタンおよび活性塩素を含むジクロロイソシアヌール酸カリウムを、ピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液で処理してから滴定することにより、試料中の 0.001~0.1% の微量水分を正確に定量できた。またアリルスルホン酸塩化物も同じ方法で処理すれば容易に水分が測定できることを確かめた。

1 緒 言

従来カールフィッシャー試薬 (K. F. 試薬と略記) による水分滴定において、試料中に遊離塩素あるいは活性塩素を含むものは、その塩素が K. F. 試薬と水との反応生成物であるヨウ化水素を酸化してヨウ素を遊離する妨害を示す。

著者らはこの妨害の抑制法について検討し、試料をあらかじめピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液で処理することにより、塩素は不活性化して水分が滴定でき

ることを確かめたので、その結果を報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

K. F. 試薬: K. F. 試薬 SS「ミツビシ」力価 3 mg $\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$, 三菱化成工業 K K 製。

脱水メタノール: 脱水溶剤 ML「ミツビシ」(水分 0.2 mg $\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$ 以下) 三菱化成工業 K K 製。

ピリジン-二酸化イオウ溶液: 脱水ピリジン 100 ml をドライアイス-メタノール冷媒で約 -40°C に冷却し、これに乾燥した二酸化イオウ 32 g を吸収させる。

ピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液: 脱水メタノール 400 ml にピリジン-二酸化イオウ溶液 100 ml を加えて混合する (混合比 4:1)。

* 三菱化成工業株式会社商品研究所: 神奈川県川崎市久本鴨居町

2.2 装置

滴定装置：三菱化成式，カールフィシャー電気滴定装置，筒井理化学器械KK製，KFD-8型。

3 測定法

3.1 液体試料

3.1.1 試料の前処理（塩素濃度 1% 以下）

Fig. 1 の試料前処理装置のせんCをあけ，コックA，Bをそれぞれ 1，2 および 5，4 の方向に通ずるようにして乾燥窒素を容器内に約 0.5 l/min の流速で 20～30 分間通して容器内を完全乾燥する。

Fig. 1 Apparatus for preliminary treatment

A, B : Three way stopcock for dry nitrogen ; C : Stopper for sampling ; D : Separable flask, 300 ml ; E : Cooling bath ; F : Magnetic stirrer ; G : Drying tube (phosphorus pentoxide) ; H : Drying tube (silicagel)

次にコックA，Bをそれぞれ 1，3 および 5，6 の方向に通ずるようにして乾燥窒素を約 0.5 l/min の流速で通しながら，せんCからホールピペットで試料 150～200 ml を容器内に入れて氷冷する。じゅうぶん冷却したら，試料をかき混ぜながら，せんCから正確にホールピペットでピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液 50 ml を徐々に加える（ピペットの先端を試料に入れて加える）。冷浴から取り出して常温にもどす。

3.1.2 滴定法 滴定装置に B 型側せん付き滴定フラスコを Fig. 2 のように取り付け，脱水メタノール 25 ml を滴定フラスコに入れて K. F. 試薬 SS を滴下し，試薬 1 滴でマジック・アイが約 60 秒間開いている点まで滴下する（このときの試薬滴定値は読まない）。

前処理した試料液 50 ml をホールピペットで正確にとり，すばやく Fig. 2 のように細口せんをあけて滴定フラスコに加える。

かき混ぜながら K. F. 試薬 SS を滴下し，試薬 1 滴

Fig. 2 Titration flask, 200 ml

でマジック・アイが約 60 秒間開いている点を滴定終点として滴定値を求め，次式により試料の水分を算出する。

$$\text{水分, mgH}_2\text{O/ml} = \frac{(A \times F) - \left(M \times \frac{P}{S+P} \times N \right)}{M \times \frac{S}{S+P}}$$

A : K. F. 試薬 SS 滴定値, ml.

F : K. F. 試薬 SS 力価, mgH₂O/ml.

M : 前処理試料採取量, ml.

S : 試料採取量, ml.

P : ピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液採取量, ml.

N : ピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液の水分, mgH₂O/ml.

3.2 固体試料

あらかじめよく乾燥した側せん付き滴定フラスコ（滴定フラスコ内に乾燥窒素を約 10 分間通す）を滴定装置に取り付け，ピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液 50 ml をホールピペットで正確にとり，滴定フラスコに加える。さらに精ひょうした試料約 1 g を加え，試料溶解後かき混ぜながら K. F. 試薬 SS で滴定し，試薬 1 滴でマジック・アイが約 60 秒開いている点を終点として滴定値を求める。別に同一操作におけるピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液 50 ml のから試験値を求め，次式により水分を算出する。

$$\text{水分, \%} = \frac{(A - B) \times F}{S \times 1000} \times 100$$

A: 滴定値, ml.

B: から試験値, ml.

F: K. F. 試薬 SS 力価, mgH₂O/ml.

S: 試料採取量, g.

注: 3.1 の液体試料測定法は水分約 100 ppm 以下の試料に適用するもので, 水分の多い試料は 3.2 の固体試料と同じように滴定 フラスコにピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液と試料を直接加えて滴定してもよい。

4 測定法の検討

4.1 遊離塩素を含む溶媒の微量水分定量

4.1.1 ピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液による塩素の妨害の抑制 メタン, エタンおよびエチレンなどの塩素化工程において, 生成する溶媒に含まれる未反応の塩素とともに水分が共存すると, 製造設備の腐食など問題を起こすため, その水分の正確な定量が要求されているが, 従来適当な方法は確立されていない。

著者らは K.F. 法による定量を試み, K.F. 法では塩素がヨウ素を遊離する妨害を示すので, これを抑制するのに二, 三の方法を試みたが, いずれも成功しなかった。

しかし, 妨害反応に定量性があれば滴定値を補正して水分を算出できる可能性もあるので, 試料をメタノールに採取して滴定し, あらかじめ定量した塩素濃度から滴定値を補正した結果, 塩素濃度が非常に少ない場合はほ

ぼ妥当な測定値を得たが, 塩素濃度が大きくなるにつれて再現性を失うことを経験した。その原因を確かめるため, 塩素 0.75% を含む 1,2-ジクロロエタン (以下 EDC と略記) を調製し, その一定量を直接滴定した結果を Table I に示す。

Table I から同一溶媒に試料を連続的に採取すると, 測定ごとに測定値が減少し, 溶媒中のピリジン-二酸化イオウの濃度の大小によって測定値が変わることを認めた。したがって, 塩素がヨウ素を遊離する反応は溶媒中のピリジン-二酸化イオウ, すなわち試薬滴定値 (K. F. 試薬) に過剰のピリジン-二酸化イオウを含んでいる) によって定量性が妨げられるため, 滴定値を補正して正確な水分を算出できないことがわかった。

ただし, Table I からピリジン-二酸化イオウの濃度の高い場合 (No. 6~9) は補正值に比較的反現性があり, かつ No. 6 ではまったくヨウ素の遊離を認めなかったことから, 塩素はピリジン-二酸化イオウと作用してヨウ化水素を酸化しない塩化物に変わっていることが明らかである。

次にこの作用を逆に利用して, 試料中の塩素をあらかじめピリジン-二酸化イオウと作用させて不活性な塩化物にしてから試料の水分を滴定する方法を検討した。

はじめに塩素 0.75% を含む EDC 40 ml にピリジン-二酸化イオウ溶液 10 ml を加えた結果, 添加時に激しく発熱し, 溶液は黄色から微黄色に変化した。この溶液一定量をメタノールに採取して滴定したが, ヨウ素が微量生成し, ピリジン-二酸化イオウのみでは塩素が完全に塩化物にならないことを認めた。

次に試料の前処理を以下に示す。a, b, c の方法で行ない, その試料一定量をメタノールに採取して滴定した結果を Table II に示す。

Table I Interference of free chlorine in the Karl-Fischer titration of water in 1,2-dichloroethane

Exp. No.	Solvent	Solvent volume (ml)	Sample volume (ml)	Water content† found (%)	Water content†† (%)
1	Methanol	25	5 ↓	-1.39	0.98
2			5 ↓	-1.56	0.81
3			5 ↓	-1.70	0.67
4	Methanol containing 4% pyridine sulfur-dioxide	25	10 ↓	-0.57	1.80
5			10 ↓	-0.76	1.61
6	Methanol containing 20% pyridine-sulfur dioxide	25	5 ↓	0.02	2.39
7			5 ↓	-0.05	2.32
8			5 ↓	-0.11	2.26
9			5 ↓	-0.15	2.22

↓: Sample was added to the same solvent in which the previous sample had been titrated.

† Minus water content indicates that the end point had been reached before the titrant was added because of the iodine liberated by the free chlorine in the samples. The values are titers of the excess iodine with the standard water-methanol solution.

†† Water content was corrected for 2.37 mg of water which was equivalent to 0.75% of free chlorine in 1,2-dichloroethane.

Table II Comparison of preliminary treatments of sample

Preliminary treatment	Sample volume (ml)	Water content found (mg H ₂ O/ml)	Water content in EDC (mg H ₂ O/ml)
a	25	0.150	-0.053
	"	0.152	-0.048
b	25	0.296	0.276
	"	0.294	0.270
c	25	0.294	0.270
	"	0.295	0.273

試料: 水分 0.25 mgH₂O/ml の試薬 EDC に五酸化リンを通して乾燥した塩素 0.75% を含ませたもの。

試料の前処理法

a: 試料 40 ml にピリジン-二酸化イオウ溶液 10 ml

を徐々に加えてから、メタノール 40 ml を加えて混合した。

b : 試料 40 ml にメタノール 40 ml を加えてから、ピリジン-二酸化イオウ溶液 10 ml を徐々に加えて混合した。

c : メタノール 40 ml にピリジン-二酸化イオウ溶液 10 ml を加えてから、試料 40 ml を徐々に加えて混合した。

Table II から、a 法のみによる試料がマイナスの値を示し、b, c 法による試料はいずれも原料 EDC の水分とほぼ一致する値を示した。

したがって、ピリジン-二酸化イオウによる塩素の不活性化はメタノールも反応にあずかって完全に進行し、前処理は b 法あるいは c 法により行なわなければならないことを確かめた。なお b 法および c 法による場合、試料の黄色は完全に消えて無色透明になった。

次に水分既知の EDC (0.25 mgH₂O/ml) に五酸化リンで乾燥した塩素を 0.1% および 4.6% 含ませた 2 種類の試料を調製し、それぞれの試料を d および e の処方で前処理して水分を測定した結果を Table III に示す。

Table III Comparison of preliminary treatments of sample

Preliminary treatment	Sample volume (ml)	Water content found (mg H ₂ O/ml)	Water content in EDC (mg H ₂ O/ml)
d	20	0.253	0.247
	20	0.259	0.253
e	20	0.233	0.291
	20	0.239	0.310

試料前処理法

d : メタノール 20 ml にピリジン-二酸化イオウ溶液 10 ml を加え、これに 0.1% の塩素を含む EDC 30 ml を加えて混合した。

e : メタノール 20 ml にピリジン-二酸化イオウ溶液 20 ml を加え、これに 4.6% の塩素を含む EDC 20 ml を加えて混合した。

水分濃度の異なる 2 種類の EDC に乾燥塩素を含ませた試料を f および g の処方で前処理して水分を測定した結果を Table IV に示す。

試料前処理法

f : 脱水 EDC (水分 0.073 mgH₂O/ml) に 1.73% の乾燥塩素を含ませた試料 75 ml にメタノール 50 ml を加え、これにピリジン-二酸化イオウ溶液 25 ml を加えて混合した。

Table IV Comparison of preliminary treatments of sample

Preliminary treatment	Sample volume (ml)	Water content found (mg H ₂ O/ml)	Water content in EDC (mg H ₂ O/ml)
f	50	0.153	0.067
	"	0.159	0.071
g	50	0.566	0.891
	"	0.571	0.902

g : 含水 EDC (水分 0.876 mgH₂O/ml) に乾燥塩素 0.31% を含ませた試料 40 ml にメタノール 40 ml を加え、これにピリジン-二酸化イオウ溶液 10 ml を加えて混合した。

乾燥塩素 1.2% を含ませた四塩化炭素 100 ml にメタノールとピリジン-二酸化イオウ溶液の 3 : 1 混合液を加えて混合し、この溶液の水分を測定した結果を Table V に示す。

Table V Determination of water in carbontetrachloride in the presence of free chlorine

Sample	Sample volume (ml)	Water content found (mg H ₂ O/ml)	Water content in CCl ₄ (mg H ₂ O/ml)
Carbon tetrachloride (containing no Cl ₂)	50	0.058	0.058
"	"	0.057	0.057
Carbon tetrachloride containing 1.2% Cl ₂	50	0.158	0.061
(treated with 100 ml of 3 : 1 pyridine-sulfur dioxide soln.)	"	0.157	0.059

Table III, IV, V から試料中の遊離塩素はピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液で前処理することにより完全に不活性な塩化物となり、試料水分を正確に K. F. 試薬で滴定できることを確かめた。

4.1.2 ピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液と塩素との反応式の究明 ピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液と塩素を含む EDC との混合液を減圧下で加熱濃縮して生成した白色結晶物を元素分析、赤外および紫外吸収法で定性してピリジン塩酸塩であることを確かめた。

濃縮液からは NMR スペクトルにより、ピリジン環のプロトンの吸収以外にメチル基またはメトキシ基と推定される吸収を認めた。

次にピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液に直接塩素を吸収させて生成した白色結晶物について元素分析値および物理的性質から、ピリジン酸性硫酸メチル（融点、112~117°C, 吸湿性なし）であることを確かめた。

二つの反応生成物から反応式を考察し、塩化スルフルとメタノールとが (1), (2) 式のように反応すること

から^{1)~3)},

ピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液と 塩素 との反応も(3)式のようになることを推定した.

反応生成物のすでに 2 成分を確認しているので, 反応液中に窒素を通して -60°C のトラップに低沸点物を集め赤外吸収スペクトルを測定した結果, 明らかに塩化メチルの存在を認め, 塩素は(3)式のようにピリジンが触媒となってすみやかに反応して塩化物になることを確認した.

次に(3)式の反応を完全に進行させるのに必要な二酸化イオウ, メタノールおよびピリジンの使用量を検討し, 二酸化イオウ 1.3 モル以上, メタノール 2.2 モル以上, ピリジン 2.3 モル以上を必要とすることを実験的に確かめた. ただし, メタノール 2.2 モルでは反応生成物が析出するので, 分析試料に供するにはメタノールが理論値の約 10 倍量は必要であることを確かめた.

したがって, 前処理は塩素の濃度に応じてピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液を適量加える必要がある.

4.2 ジクロロイソシアヌール酸カリウムの水分定量

ジクロロイソシアヌール酸塩は次亜塩素酸塩とはほぼ同じ強酸化性で, K. F. 試薬中のヨウ化水素をただちに酸化してヨウ素を遊離する.

この活性塩素による妨害も 4.1 の遊離塩素と同じくピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液による前処理で除去できるものと考え, 試料に対する妨害除去に必要なピリジン-二酸化イオウとメタノールの所要量を検討した結果を Table VI に示す.

Table VI から試料 1 g に対する前処理に必要な量は, ピリジン-二酸化イオウ溶液 4 ml 以上, メタノール 40 ml 以上 (40 ml 以下でも妨害は除去できるが, 反応生成物が析出し分析試料には適さない) であることを確かめた.

前処理におけるジクロロイソシアヌール酸カリウムとピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液との反応を確

Table VI Effect of volume of pyridine-sulfur dioxide and methanol added on the results of titration

Sample (g)	Pyridine-sulfur dioxide (ml)	Methanol (ml)	Water content found (%)	Remarks
1.0112	2	40	—	Iodine liberated
0.9924	4	"	0.22	Reaction product crystallizes
0.9979	6	"	0.23	"
1.0401	8	"	0.24	"
1.0228	10	"	0.24	Reaction product does not crystallize
1.0541	10	25	0.22	Reaction product crystallizes
0.9965	"	30	0.23	"
1.0228	"	35	0.24	"
1.0558	"	40	0.23	Reaction product does not crystallize
1.0113	"	50	0.22	"
0.5012	"	40	0.22	"
1.0134	"	"	0.23	"
1.5090	"	"	0.21	Reaction product crystallizes
2.0258	"	"	0.17	"

認するため, 析出した反応生成物を元素分析および赤外吸収法で定性した結果, イソシアヌール酸ジメチルであることを確かめ, 反応式を(4)式のように推定した.

別に本試料は乾燥状態では熱安定性がよいので, 試料を窒素気流中で $140 \sim 150^\circ\text{C}$ で乾燥し, 窒素に伴われる水を滴定して水分を求めピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液で前処理して水分を測定した値と比較した結果は Table VII に示すようによく一致した.

Table VII Comparison of the results obtained by different titration methods

Sample No.	Water content found (%)	
	This method	Drying at 150°C in N_2 stream followed by K. F. titration
1	0.11	0.11
2	0.22	0.21
3	0.10	0.096

4.3 アリルスルホン酸塩化物の水分定量

アリルスルホン酸塩化物はジクロロイソシアヌール酸塩のように強酸化性ではないが, 直接滴定すると徐々にヨウ素を遊離するので, ジクロロイソシアヌール酸カリウムと同じ前処理を適用して水分を測定した結果, Table VIII に示すように妨害なく正確に水分を測定できた.

Table VIII Determination of water in sulfonic acid chloride

Sample	Sample (g)	Pyridine-sulfur dioxide-methanol solution (ml)	Water content found (%)
<i>p</i> -Toluenesulfochloride	1.9899	50	0.078
	3.8454	"	0.073
<i>p</i> -Chlorobenzenesulfochloride	1.0059	"	0.123
	1.8247	"	0.119
Toluene 2,4-disulfochloride	0.8721	"	0.251
	1.5274	"	0.243
<i>p</i> -Ethylbenzenesulfochloride	1.6708	"	0.033
	2.6303	"	0.032
Methanesulfonyl chloride	1.6128	"	0.062
	2.9245	"	0.072
	2.9444	"	0.071

ただし、この場合のピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液による妨害抑制作用は、スルホニクロライドがメタノールと(5)式のように反応することから、

この場合も同じく(6)式のように反応し、ピリジンおよ

び二酸化イオウはエステル化の促進剤となるものと推定した。

したがって、次に二酸化イオウを含まないピリジン-メタノール混合液に試料を溶かして滴定した結果、Table IX に示すようにピリジン-メタノール溶液中でも妨害なく水分を滴定できた。

Table IX Determination of water in sulfonic acid chloride

Sample	Sample (g)	Pyridine-methanol 1:4 solution (ml)	Water content found (%)
<i>p</i> -Chlorobenzenesulfochloride	0.9850	25	0.12
	1.0258	"	0.13
	2.0131	"	0.12
Toluene 2,4-disulfochloride	1.0568	25	0.25
	2.0418	"	0.26
	3.0250	"	0.24
<i>p</i> -Toluenesulfochloride	1.0073	25	0.077
	2.0444	"	0.073

しかし、試料のエステル化を迅速に進め、滴定をすみやかにこなすには、ピリジン-二酸化イオウのメタノール

ル溶液を用いたほうが有利であることを Table VIII, Table IX の実験結果から経験した。

一般にスルホン酸塩化物は、水で容易に加水分解するので水分の存在は考えられないが、本法では再現性のある測定値を得たので、測定値の信頼性を確認するため、*p*-クロルベンゼンスルホクロライドをクロロホルムに溶解し、近赤外吸収法で水のキーバンドを求めた結果、Fig. 3 に示すように 1.90 μ (水のキーバンドは 1.93 μ であるが、非会合性の水は短波長側に移動する性質がある) に水の吸収バンドを認め、添加した水の吸収バンドの高さから試料の水分を推定すると約 0.14% となり、本法による測定値 0.12% とほぼ一致したことから、試料中に水分が存在することを確認し、本法による測定値が妥当な値であることを確かめた。

Fig. 3 Near infrared absorption spectra of chloroform for determination of water in *p*-chlorobenzenesulfochloride

A : Chloroform 50 ml + Sample 5g ; B : Chloroform 50 ml + Sample 5g + H₂O 6.6 mg

5 結 論

カールフィシャー法による水分滴定において、遊離塩素または活性塩素による妨害の除去法として、試料をあらかじめピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液で処理する方法を確立した。この前処理法を行ない、遊離塩素約 1% を含む 1,2-ジクロルエタンおよび塩化シアマ

ール中の微量水分を正確に定量できた。

前処理における 塩素とピリジン-二酸化イオウのメタノール溶液との反応式を明らかにし, 反応を完結させて分析試料に供するには, 塩素 1 モルに対して二酸化イオウ 1.3 モル, ピリジン 2.3 モル, メタノール約 20 モル以上を必要とすることを確かめた。

アリルスルホン酸塩化物も滴定を妨害するが, あらかじめピリジン-メタノール溶液で処理して水分を滴定できた。測定値について近赤外吸収法と比較検討し, 試料に水分の存在を確かめ, 測定値が妥当な値であることを確かめた。

終わりに, 本研究に終始ご指導をいただいた三菱化成工業(株), 中央研究所第 6 研究部長荒木久一氏に深く感謝いたします。

(昭和 41 年 10 月 18 日, 本会第 15 年会において講演)

文 献

- 1) R. Levaillant, L. Simon : *Compt. rend.*, **169**, 854 (1919).
- 2) H. Gallotti, J. Moggi : *Industria Chimica.*, **8**, 1226 (1933).

- 3) E. J. Boake, T. H. Durrans : *Chem. Abstr.*, **13**, 134 (1919).

☆

Determination of water in substances containing active chlorine by Karl-Fischer titration.

Kaname MUROI, Kunihiro OGAWA and Yaeko ISHII (Market Development Research Lab., Mitsubishi Chemical Industries, Ltd., Hisamotokamoi-machi, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken)

In the determination of water by the Karl-Fischer titration, free chlorine and substances containing active chlorine oxidize hydrogen iodide, which has been produced by the reaction of Karl-Fischer reagent with water, and liberate iodine. To suppress this interference, free chlorine and active chlorine are made inactive by pretreatment of the substances with methanolic solution of pyridine and sulfur dioxide.

From 0.001% to 0.1% of water in carbon tetrachloride and 1,2-dichloroethane, containing about 1% of free chlorine, and potassium salt of dichloroisocyanuric acid, containing active chlorine, can be determined accurately and precisely by the titration, after treatment with methanolic solution of pyridine and sulfur dioxide. Water in aryl sulfonic chloride can also be determined readily by the same method.

(Received May 4, 1967)

テトラシアノエチレンによる 2,6-キシレノールの光度滴定

庄野 利之, 乾 稔 吏, 山庄司由子, 新良宏一郎*

2,6-キシレノールはテトラシアノエチレン (TCNE) と $520\text{ m}\mu$ に吸収極大を持つ π 錯体をつくり, その組成を連続変化法で調べると 1:1 錯体であった。この π 錯体の生成反応を 2,6-キシレノールの定量分析に応用するため純 TCNE の酢酸エチル溶液を標準として 2,6-キシレノールの溶液に加えて光度滴定によって反応の終点を決定した。その結果計算値と光度滴定によって求めた実側値はきわめてよく一致し, この方法が 2,6-キシレノールの定量法として利用できることを認めた。また別にこの π 錯体生成の平衡定数を求めると 25°C で $0.58\text{ (l, mol}^{-1}\text{)}$ という値が得られた。

1 緒 言

2,6-キシレノールはポリフェニレンエーテル型合成高分子 (PPO) の原料として注目されているものである。これの重合法として従来ハロゲン化銅アミン錯体を触媒として使う酸化的カップリング反応が知られているが, 著者らもこの反応の新しい触媒としてマンガン(III) 錯体の作用を検討している¹⁾。この反応は Fig. 1 に示した

反応機構のように多数のフェノール類の混合して存在する系であるので, 原料 2,6-キシレノールの定量にはフェノール性水酸基に基づく方法とかハロゲン化などの方法を適用しにくい。著者らは Schenk ら²⁾によって見いだされたテトラシアノエチレンと芳香族化合物との錯体形成を利用して 2,6-キシレノールを定量しようとした。

テトラシアノエチレンは代表的なアクセプターで Table I に示したように種々のドナーと π 錯体をつくる³⁾。

* 大阪大学工学部: 大阪市都島区東野田町 9 丁目