固形吸収剤を用いる *N*-メチル基の微量重量定量法*

中 村 清 , 宇津井 雄三 , 前田 忠男**

前報¹⁾においてはヨウ素滴定を用いてヨウ化水素酸塩の熱分解により生成するヨウ化メチルの定量を行なう条件を検討し、*N*-メチル基微量定量法としての適用を報告した。

本報においては、やや煩雑な操作を要するヨウ素滴定に代わるべき、より簡単な重量法として分子ふるい法および銀吸収法を検討し、前者は二、三の化合物においてプラスの誤差を与えるが、後者は良好な結果を与え常用分析法として適用しうることを知った。

1 緒 言

前報¹⁾において *N*-メチル化合物のヨウ化水素酸塩の熱分解の際生成するヨウ化メチルの定量をヨウ素滴定を用いて検討し、アルミニウムの触媒作用により従来定量困難とされていた化合物でも良好な結果を与えることを報告した。

著者らはやや操作の煩雑なヨウ素滴定に代わるべき、より簡単な重量法として、アルコキシル基定量に常用されているヨウ化メチルをモレキュラーシーブ 13-X に吸収させる分子ふるい法²⁾およびヨウ化メチルを白金触媒の存在のもとに酸化分解し生成するヨウ素を加熱銀に吸収させる銀吸収法^{3,4)}を検討した。

2 試 薬

反応試薬、洗浄試薬：前報参照¹⁾。

過塩素酸マグネシウム、粒状水酸化ナトリウム、粒状銀（キシダ化学）。

モレキュラーシーブ 13-X（島津）。

結晶硫酸銅：20~40 メッシュ、あるいはシリカゲル-硫酸銅洗浄剤²⁾。

アルカリ洗浄剤⁵⁾：10~20 メッシュ。

窒素：市販圧縮窒素。

酸素：市販圧縮酸素。

ほかに練り棒、シリコングリース¹⁾、白金コンタクト：

幅 3cm、長さ 7cm、厚さ 0.075 mm。

3 実 験

3.1 分子ふるい法による定量

3.1.1 装置 反応装置ならびに金属ブロックヒーターは前報¹⁾のものを用い、Fig. 1 の組立図に示すように、反応装置の前部にキャリアガス窒素の精製部を、後部にヨウ化メチルの吸気管としてモレキュラーシーブ 13-X を充てんした炭水素分析用吸気管を設けた。なおヨウ化メチル吸気管の前には、少量の石英綿（あるいはガラス綿）を境にして過塩素酸マグネシウム、硫酸銅、アルカリ洗浄剤およびチオ硫酸ナトリウムの順に詰めた固形洗浄管、また必要に応じて前報¹⁾と同一の液体洗浄管を固形洗浄管に接続した。

3.1.2 操作法 Fig. 1 の装置においてヨウ化メチル吸気管内の空気を窒素で置換し、あらかじめ吸気管の重量をはかっておく。

窒素流量を 5~6 ml/min に調節してから、アルミニウムはく（7~10 mg）上に精確にはかりとった試料をアルミニウムごと反応フラスコに入れ、反応試薬を加え溶解させる。前報¹⁾とまったく同一の条件で反応フラスコを昇温し、最後に 360±10°C、45分間加熱により *N*-メチル化合物のヨウ化水素酸塩の熱分解をじょうぶに行なう。加熱をやめ 20 分後に吸気管をとりはずし、15 分後にその重量をはかる。この操作を吸気管の増量がから試験値程度になるまでくりかえす。多くの場合、第 1 回目の熱分解によりヨウ化メチルの発生は完結する。

N-メチル基の重量百分率は次式によって算定する。

* *N*-メチル基の微量定量法（第 2 報）。第 1 報は中村清，宇津井雄三，前田忠男：本誌，**16**，535（1967）

** 大日本製薬株式会社中央研究所：大阪市福島区海老江上 2 丁目

Table I Gravimetric determination of *N*-methyl group involving the absorption of methyl iodide on molecular sieve 13-X using solid wash-reagents

Sample	Wt. of sample (mg)	CH ₃ I (mg)	Calcd. CH ₃ (%)	Found CH ₃ (%)	Deviation (%)
	3.249 3.907 4.602	2.550 3.088 3.542	7.99	8.31 8.37 8.15	+0.32 +0.38 +0.16
	3.468 3.999	2.866 3.253	7.45	8.75 8.35	+1.30† +0.90†
	2.622 3.581	4.129 5.514	16.68	16.68 16.31	±0 -0.37
	3.780	5.822	16.68	16.31	-0.37
	2.410 3.494 3.304	4.438 6.371 5.942	19.50	19.50 19.31 19.05	±0 -0.19 -0.45
	2.655 3.446 3.280	5.738 7.424 7.084	22.66	22.89 22.81 22.87	+0.23 +0.15 +0.21
	2.192 3.371 3.816	4.940 7.288 8.490	23.64	23.87 22.90 23.56	+0.23 -0.74 -0.06
	3.633 4.631	2.701 3.402	6.93	7.87 7.80	+0.98† +0.87†
	3.731	3.960	10.96	11.24	+0.28
	3.317 3.807	4.428 5.417	13.62	14.14 15.07	+0.52† +1.45†
	3.940	2.502	6.33	6.72	+0.39

† Positive errors are possibly due to the non-acidic volatile impurities evolving during the thermal decomposition of the hydroiodide of the samples along with methyl iodide.

Blank determinations (mg) — 1st reaction : 0.066, 0.077; 2nd reaction : 0.076, 0.065; 3rd reaction : 0.053, 0.068

(N)CH₃%

$$= \frac{\{\text{吸収管増量(mg)} - \text{から試験値(mg)}\} \times 0.1059}{\text{試料(mg)}}$$

× 100

3.1.3 定量結果および考察 Table I に固形洗浄剤を用いた場合の結果を示す。アンチピリン, アミノピリ

ン, カフェインなどは満足すべき結果が得られたが, エフェドリンでは 1~1.5% のプラスの誤差を与え, 他の二, 三の化合物でも 1% 前後のプラス誤差を与えている。

このプラスの誤差の原因は試料の熱分解によって副成する非酸性ガスが洗浄剤を通過し, モレキュラーシーブ 13-X に捕そくされて測定値をプラスにすると考えられる。

Table II Gravimetric determination of *N*-methyl group involving the absorption of methyl iodide on molecular sieve 13-X using liquid-solid wash-reagents

Sample	Wt. of sample (mg)	CH ₃ I (mg)	Calcd. CH ₃ (%)	Found CH ₃ (%)	Deviation (%)
2.700 3.249 4.860	2.049 2.550 3.622	7.99	8.04 8.31 7.89	+0.05 +0.32 -0.10
2.903 3.543 4.174	4.513 5.466 6.332	16.68	16.46 16.34 16.07	-0.22 -0.34 -0.61
2.497 3.482 4.292	3.865 5.316 6.541	16.68	16.39 16.17 16.16	-0.29 -0.51 -0.52
2.754 3.488 3.718	5.032 6.331 6.765	19.50	19.35 19.22 19.27	-0.15 -0.28 -0.23
2.379 3.241 4.365	5.037 6.845 9.195	22.66	22.38 22.37 22.31	-0.28 -0.29 -0.35
2.620 3.703 4.358	5.712 8.155 9.586	23.64	23.09 23.32 23.29	-0.55 -0.32 -0.35
2.929 3.321 4.533	2.260 2.350 3.268	6.93	8.19 7.49 7.63	+1.26† +0.56† +0.70†
3.153 4.928	2.305 3.350	6.55	7.74 7.20	+1.19 +0.65
2.934 3.570 4.686	3.123 3.720 4.825	10.96	11.27 11.03 10.90	+0.31 +0.07 -0.06
2.831 3.772 4.656	3.727 4.955 5.963	13.62	13.94 13.91 13.56	+0.32 +0.29 -0.06
3.364 4.667	2.166 3.034	6.33	6.82 6.88	+0.49† +0.55†
2.328 3.213 4.740	3.579 4.904 7.185	16.87	16.28 16.16 16.05	-0.59 -0.71 -0.82
2.311 3.772 4.365	1.001 1.129 1.602 1.840 1.749 1.987	4.42	4.59 5.17 5.17 5.17 4.24 4.82	+0.17 +0.75 +0.08 +0.75 -0.18 +0.40

† Any improvement was not given for the removal of impurities by using solid-liquid wash-reagents.

Blank determination (mg)—1st reaction : 0.078, 0.078; 2nd reaction : 0.064, 0.045; 3rd reaction : 0.067, 0.053

改善策の一つとして固形洗浄剤単一でなく固形、液体洗浄剤を組み合わせた二重方式を採用したが、Table IIの結果のように、特に向上はみられなかった。

3.2 銀吸収法による定量

分子ふるい法でプラスの誤差を与えた原因が試料ヨウ化水素酸塩の熱分解によって副成する非酸性ガスと考えられるので、白金触媒の存在のもとで酸素により燃焼さ

Fig. 1 Apparatus for microdetermination of *N*-methyl group involving gravimetric finish with methyl iodide adsorbed on molecular sieve 13-X

A : Nitrogen container, B : Needle valve, C : Gas refining tubes (C-1 : Granular sodium hydroxide, C-2 : Anhydrous magnesium perchlorate, C-3 : Molecular sieve 13-X), D : Flow meter, E : Three-way stopcock, F : Rubber tube, G : Reaction flask {G-1 : Sample 2~5 mg with aluminum boat *ca.* 7~10 mg; phenol and acetic anhydride 2 drops of each; ammonium iodide *ca.* 75 mg; hydroiodic acid (sp. gr. 1.7) 2 ml; a piece of boiling stone, G-2 : Hydroiodic acid collector}, H : Solid wash-tube (H-1 : Sodium thiosulfate anhyd. 15 mm; H-2 : Sodium hydroxide-sodalime reagent 50 mm; H-3 : Copper sulfate or silicagel-copper sulfate-glycerol reagent 5~10 mm; H-4 : Anhydrous magnesium perchlorate), I : Absorption tube (molecular sieve 13-X), J : Liquid wash-tube (sodium thiosulfate anhyd. 20~30 mm; 5% cadmium sulfate 1~1.5 ml)

せることによって妨害ガスの影響を除き、同時にヨウ化メチルをヨウ素に酸化分解し、このヨウ素を加熱銀に吸収させて重量をはかり、対応する *N*-メチル基を算定する銀吸収法を検討した。この分析法の原理は次のようになる。

3・2・1 装置 装置の組立図を Fig. 2 に示す。Fig. 1 のヨウ化メチル吸収管の代わりに固定炉、吸収漏斗加熱炉を設けたものである。酸素を Fig. 2 のように精製炉、精製管を経て装置内に導き、バイパス管と燃焼管本体へそれぞれ等量に分流し、窒素とともに運ばれてきた反応生成ガスを酸素に合流させて、高温の固定炉で燃焼し、すべてのガスを吸収漏斗へ導く。吸収漏斗には適量の銀粒を充てんし⁶⁾、300~350°C の加熱下で遊離したヨウ素を吸収させる。

3・2・2 操作法 Fig. 2 に示す 各加熱炉を 同図記載の所定温度に上げ、酸素を 10~15 ml/min 通し、銀粒を充てんした吸収漏斗を、吸収漏斗加熱炉の中央部にそう入して 15 分後に漏斗を燃焼管から取り出し、15 分後に重量をはかり、ふたたびもとの加熱した燃焼管内にそう入しておく。

窒素の流量、試料および試薬のサンプリング、反応フラスコの加熱条件、固体洗浄管の設置などは前報⁷⁾ならびに分子ふるい法とまったく同じに行なう。最後の 360 ± 10°C、45 分間の加熱により *N*-メチル化合物のヨウ化水素酸塩の熱分解をじゅうぶん行なってから加熱をやめ、さらに 20 分間の追い出しにより発生したヨウ化メチルの酸化分解、ヨウ素の銀吸収をじゅうぶんに行なったのち、吸収漏斗を取り出し、15 分後に重量をはかる。同時にフラスコ (G-2) の留液を反応フラスコにもどし、銀吸収漏斗の増量から試験値程度になるまで反応をくりかえす。多くの場合、第 1 回目の反応のみで *N*-メチル基の定量にじゅうぶんである。分析所要時間は約 4 時間である。

吸収漏斗の増量から、次式によって *N*-メチル基の重量百分率が算定される。

$$\begin{aligned}
 & (\text{N})\text{CH}_3\% \\
 & = \frac{\{\text{吸収漏斗増量}(\text{mg}) - \text{から試験値}(\text{mg})\} \times 0.1185}{\text{試料}(\text{mg})} \\
 & \times 100
 \end{aligned}$$

3・2・3 定量結果 Table III に示すように、いずれも満足すべき定量結果が得られた。

4 結 語

前報⁷⁾では基礎的な検討として、金属ブロックヒータ

Fig. 2 Apparatus for microdetermination of *N*-methyl group involving gravimetric finish with iodine absorbed on heated silver granules

A : Gas containers (A-1 : Nitrogen; A-2 : Oxygen), B : Needle valve, C : Gas refining tubes (C-1 : Granular sodium hydroxide; C-2 : Anhydrous magnesium perchlorate), D : Flow meter, E : Three-way stopcock, F : Rubber tube, G : Reaction flask (G-1 : Sample 2~5 mg with aluminum boat *ca.* 7~10 mg; phenol and acetic anhydride 2 drops of each; ammonium iodide *ca.* 75 mg; hydroiodic acid (sp. gr. 1.7) 2 ml; a piece of boiling stone, G-2 : Hydroiodic acid collector), H : Solid wash-tube (H-1 : Sodium thiosulfate anhyd. 15 mm, H-2 : Sodium hydroxide-sodalime reagent 50 mm, H-3 : Copper sulfate or silicagel-copper sulfate-glycerol reagent 5~10 mm, I : Furnace (I-1 : Preheater, I-2 : Stationary furnace for elementary analysis, I-3 : Heating furnace), J : Combustion tube, K : Platinum contact, L : Absorption-funnel (silver granule)

Table III Gravimetric determination of *N*-methyl group involving the absorption of iodine on heated silver granules

Sample	Wt. of sample (mg)	I (mg)	Calcd. CH ₃ (%)	Found CH ₃ (%)	Deviation (%)
<chem>CCN(C)C(=O)c1ccccc1</chem>	2.832	1.912	7.99	8.00	+0.01
	3.641	2.437		8.00	+0.01
	4.418	2.968		7.96	-0.03
<chem>CCN(C)C(O)c1ccccc1</chem> ·HCl	2.712	1.689	7.45	7.38	-0.07
	3.571	2.195		7.28	-0.17
	4.517	2.762		7.25	-0.20
<chem>CCN(C)C(=O)N1C=NC2=C1C(=O)N(C)C2=O</chem>	2.541	3.532	16.63	16.47	-0.21
	3.362	4.687		16.53	-0.15
	4.339	6.103		16.42	-0.26
<chem>CCN(C)C(=O)N1C=NC2=C1C(=O)N(C)C2=O</chem>	2.754	3.822	16.63	16.45	-0.23
	3.497	4.831		16.37	-0.31
	4.916	6.820		16.44	-0.24
<chem>CCN(C)C(=O)N1C=NC2=C1C(=O)N(C)C2=O</chem>	2.675	4.389	19.50	19.44	-0.06
	3.535	5.735		19.22	-0.28
	4.788	7.774		19.24	-0.26
<chem>CCN(C)C(=O)N1C=NC2=C1C(=O)N(C)C2=O</chem>	2.387	4.598	22.66	22.88	+0.22
	3.775	7.230		22.79	+0.13
	4.735	9.101		22.79	+0.13
<chem>CCN(C)Cc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)N(C)C</chem>	2.587	4.996	23.64	22.88	-0.76
	3.437	6.806		23.47	-0.17
	4.261	8.315		23.12	-0.52

Sample	Wt. of sample (mg)	I (mg)	Calcd. CH ₃ (%)	Found CH ₃ (%)	Deviation (%)
2.753	1.591	6.93	6.85	-0.08
	3.355	1.991		7.03	+0.10
	4.262	2.498		6.95	+0.02
2.879	1.689	6.55	6.58	+0.03
	3.369	1.882		6.62	+0.07
	4.298	2.403		6.63	+0.08
2.729	2.553	10.96	11.09	+0.13
	3.829	3.499		10.83	-0.13
	4.147	3.764		10.76	-0.20
2.458	2.809	13.62	13.54	-0.08
	3.103	3.509		13.40	-0.22
	4.549	5.159		13.44	-0.18
2.932	1.234	4.80	4.99	+0.19
	3.604	1.620		5.33	+0.53
	4.672	2.023		5.13	+0.33
2.926	3.370	14.04	13.65	-0.39
	3.476	3.963		13.51	-0.53
	4.560	5.173		13.44	-0.60
2.637	1.008	4.42	4.53	+0.11
	3.600	1.400		4.40	-0.02
	4.959	1.877		4.61	+0.19
2.803	1.124	5.02	4.75	-0.27
	3.726	1.512		5.48	+0.46
	4.596	1.906		4.81	-0.21
2.609	1.030	4.67	4.68	+0.01
	3.618	1.404		9.03	-0.31
	4.320	2.763		4.60	-0.07
2.609	1.030	4.67	4.68	+0.01
	3.618	1.404		9.03	-0.31
	4.320	2.763		4.60	-0.07

Blank determination (mg)—1st reaction: 0.066, 0.020, 0.024, 0.033, 0.045, $\bar{x}$ =0.038; 2nd reaction: 0.019, 0.027, 0.044, 0.015, -0.025, $\bar{x}$ =0.016

Standard deviation (N) CH₃: σ =0.25%

一の試作と *N*-メチル化合物ヨウ化水素酸塩の熱分解に必要な金属触媒を検討しアルミニウムの使用が適当なことを述べた。この際ヨウ化水素酸塩の熱分解によって生成するヨウ化メチルの定量にはヨウ素滴定を採用したが、実用分析に導入するにはヨウ素滴定よりも操作がより簡単で、しかも精度の同等な方法が望ましい。また *N*-メチル基定量のひん度は一般にさほど高くない。このため滴定法を採用する場合には測定時ごとに新たに試薬の調製を行なう必要があり、試薬の種類が多いと測定者にとって煩わしい。また臭素の使用も避けたい。この点著者らが考案した乾式法による重量定量では試薬類の準備も少なくともすみ、特に専門的な微量分析室では常時使用している元素分析部品をそのまま流用できる点、常用分析法として用いるのに適している。

終わりに、本研究にあたり終始ご激励を賜った中央研究所長於勢真輔博士、同副所長高松秀二博士ならびに同三部長金子秀彦博士に感謝の意を表す。

(昭和 40 年 11 月、本会第 14 年会において講演)

文 献

- 1) 中村 清, 宇津井雄三, 前田忠男: 本誌, **16**, 535 (1967).
- 2) T. Mitsui: *Microchem. J. Symp. Series*, **2**, 571 (1961).
- 3) 福田 穰: 薬誌, **78**, 83 (1958).
- 4) 穂積啓一郎: 同上, **79**, 237 (1959).
- 5) 福田 穰: 本誌, **8**, 387 (1959).
- 6) 日本化学会編: “実験化学講座”, 16 巻, p. 235 (1959).

☆

Microdetermination of *N*-methyl group by the

gravimetry with solid absorbents. (Microdetermination of *N*-methyl group. II.) Kiyoshi NAKAMURA, Yuzo UTSUI and Tadao MAEDA (Research Laboratory, Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd., Fukushima-ku, Osaka)

The authors had given, in their previous paper, the optimum conditions for the decomposition of *N*-methyl compounds into methyl iodide in hydroiodic acid in the microdetermination of *N*-methyl group with volumetric finish.

In this paper, more sophisticated methods with gra-

vimetric finishes using solid absorbents were investigated in place of the volumetric finish.

Measurement of the weight increase of the heated silver granules caused by the absorbed iodine, which had been given after the combustion of methyl iodide, was preferred to give satisfactory results in a routine analysis, while that of the molecular sieve 13-X resulted by the absorbed methyl iodide required a further investigation concerning significantly high(+) error with certain compounds.

(Received Nov. 18, 1966)

ゼフィラミン-金属ヨウ化物の溶媒抽出；ビスマスおよびタリウム (III) の吸光光度定量

松尾 力，志田 惇一，佐々木 俊次*

ゼフィラミン溶液とビスマスおよびタリウム (III) ヨウ化物錯アニオンの反応生成物をジクロルエタンに抽出してビスマスおよびタリウム (III) を定量するための条件を検討した。

ビスマス：0.01*M* ゼフィラミン溶液 10 ml と新しく調製した 0.3*M* ヨウ化カリウム溶液 5 ml を加えた水相の pH を 5 に保ち、10 分後に抽出するときビスマスの 10~80 μg が定量できる。ジクロルエタン溶液の極大吸収波長は 360 $m\mu$ と 490 $m\mu$ の 2 か所に認められるが、測定波長は 490 $m\mu$ がよい。

タリウム (III)：ビスマスと同一条件（ただし、水相の pH 6）でタリウムの 10~60 μg が定量できる。ジクロルエタン溶液の極大吸収波長は 395 $m\mu$ に認められ、錯体のモル比は 1:1 であることを認めた。両イオンの定量において銅、鉛およびスズ (IV) が妨害する。また、ビスマスの定量においてはタリウム (III) が妨害する。タリウム (III) の定量においてはビスマス、セリウム、鉄 (III) が正誤差を与え、ヒ素 (III)、水銀 (II) およびアンチモン (III) は負誤差を与えた。

1 緒 言

有機オニウム化合物が分析試薬として価値のあることはすでに品川ら¹⁾の一連の研究から明らかである。オニウム化合物のうちで代表的なものは第 4 級アンモニウム化合物である。ゼフィラミン、すなわち tetra decyl dimethyl benzyl ammonium chloride は第 4 級アンモニウム化合物で、このゼフィラミンが二、三の金属の微量定量試薬として利用できることは、松尾ら²⁾の研究によって明らかである。

著者らは過剰のヨウ化物を含み、pH を一定に調整した水溶液に、安定なヨウ化物錯体を生成することがすでに認められている数種の金属塩溶液³⁾を加え、これにゼフィラミン水溶液を加えて、ゼフィラミンカチオンと金属ヨウ化物錯体アニオンの反応によって沈殿を生成させ

る。この沈殿にジクロルエタンの一定量を加えてよく振り、抽出したジクロルエタン溶液の吸光度を 330 $m\mu$ 以上で測定し、吸収曲線を作成した。極大吸収波長をもとにして定量条件を検討した結果、ビスマスおよびタリウム (III) の定量が可能であることを認めたので報告する。

2 試薬と装置

2.1 試 薬

標準ビスマス塩溶液：特級硝酸ビスマスを用い、ビスマスとして 1 ml あたり 1 mg を含む硝酸酸性溶液をつくり、その濃度はキレート滴定⁴⁾により決定した。この溶液を適宜うすめて用いた。

標準タリウム (III) 溶液：硝酸第一タリウムの 0.13 g を少量の水に溶かしてから、王水とともに蒸発乾固して $\text{Tl}^+ \rightarrow \text{Tl}^{3+}$ に酸化する。これに硝酸 10 ml を加えてから、水で 100 ml とした。この溶液はタリウムとして 1 ml あたり 1 mg を含む濃度になるが、正確な濃度は

* 山形大学工学部応用化学科：米沢市城南 4 丁目