ラネーニッケルを用いて還元分解するオキシム、ヒドラジド、セミカルバゾンおよびフェニルヒドラゾンの窒素の微量定量

田 辺 良 久*

(1971 年 11 月 24 日受理)

ラネーニッケルを用いてアルカリ性でその窒素をアンモニアに還元後、蒸留し、4% のホウ酸中に捕そくして、0.01*N* 塩酸で滴定する微量のオキシム、ヒドラジド、セミカルバゾンおよびフェニルヒドラゾンの窒素の簡便で、しかも迅速な定量法を提案した。しかしこの場合、試料はあらかじめ5分間、希硫酸で加熱分解しなければならない。

セミカルバゾンおよびフェニルヒドラゾンの窒素はそのうち、1個だけがアンモニアに還元され、測定される。窒素の多い化合物はラネーニッケルの量、および蒸留時間を倍にする必要がある。それぞれの標準偏差は 0.1~0.3 であった。

1 緒 言

デバルダ合金を用いる硝酸塩の窒素の定量については Kuck ら¹⁾により、すでに報告されているが、デバルダ合金と性質のよく似たラネーニッケル合金でも同様に反応し、定量に利用される可能性があると考え、実験したところ、最近になって Brabson ら²⁾により酸性メジウムでラネーニッケルを用いて硝酸塩の定量が行なわれていること、および Wankat ら³⁾により、アルカリ性でラネーニッケルを用いて硫酸中の硝酸の定量について著者の実験と原理的にほとんど同じ報告があることを知ったが、著者の試作したケルダール改良装置を用いる場合、これらの方法よりすみやかに、ほぼ同様の結果を得ることを硝酸塩、亜硝酸塩について確認した。この著者の方法を、アンモニアを生ずる可能性のある有機化合物の窒素の直接定量に利用する目的で、今までに報告のないオキシム類、およびイソニコチン酸ヒドラジドのようなヒドラジド類について、ラネーニッケルを用いて良好な結果を得た。さらに、セミカルバゾン、フェニルヒドラゾン類の部分的アンモニア生成を利用する窒素の定量もまた可能なことを認めた。オキシム、ヒドラジド、セミカルバゾン、フェニルヒドラゾン類はケルダール法⁴⁾ではよい値を得がたく、Friedrich ら⁵⁾のヨウ化水素酸と封管中加熱、またはヨウ化水素酸、赤リンと加熱する還元操作を取り入れた改良法によらねばならない繁雑さがあるが、著者の方法では希硫酸で5分間加熱後、ただちに

ラネーニッケル合金を加え、水酸化ナトリウムでアルカリ性にして約5~10分間の還元蒸留によりホウ酸中にアンモニアを捕そくし、0.01*N* 塩酸で滴定することによる微量窒素の定量の可能なことを認めたので報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

ホウ酸溶液：特級ホウ酸 4g に水を加えて 100 ml とした。

30% 水酸化ナトリウム溶液：特級水酸化ナトリウム 30g に 70g の水を加えて溶かした。

ラネーニッケル合金：石津製品、窒素不含量を水洗、乾燥した。

10% 硫酸：特級硫酸 10g に水 90g を加えた。

メチルレッド指示薬：0.1g をエタノール 100 ml に溶かした。

0.01*N* 塩酸：特級塩酸を用いて調製した。

2.2 装 置

使用した装置を Fig. 1 に示す。

50 ml 容量 Kjeldahl 改良装置：すり合わせで 50 ml フラスコ部分と試薬導入漏斗兼空気導入管付きしぶき止め部分および冷却器付き流出管部に分離可能。

送風器：Kaburagi ミニボン（魚類水そう送風器で代用可能）。

滴定装置：青白線入り自動ビュレット（容量 10 ml, 1 目盛 0.05 ml）。

3 実験、結果および考察

硝酸塩、亜硝酸塩の場合は 3.1 の方法で行なうが、オ

* 金沢大学薬学部：金沢市宝町

Fig. 1 Ammonia distillation apparatus

A: Distillation flask; B: Tube for sending air; C: Funnel for adding alkali solution; D: Trap for preventing spray; E: Receiver; F: Ball joint; G: Condenser; H: Pinch cock

キシム、ヒドラジド、セミカルバゾン、フェニルヒドラゾン類は前操作として 10% 硫酸 3 ml, 水 5~10 ml とともに 5 分間、蒸留フラスコ A 中で開放、直火で加熱分解を行なったのち、3.1 の方法に移る。

3.1 実験操作

試料 (3~5 mg) を蒸留フラスコ A 中に入れ、ラネーニッケル合金 0.1 g を加え、水 15 ml で洗い込み、すり合わせ部分を接合して装置を組み、受器 E に 5 ml の 4% ホウ酸溶液を入れ、メチルレッド指示薬 1 滴を加え (赤色に呈色)、冷却管の下端に置き、管を液中に浸す。次に空気導入管 B を送風器 (途中、50% 硫酸、からびん、30% 水酸化ナトリウム、およびからびんを置く) につなぎ、1 秒間に 1~2 ほうの速度で空気を通じながら C の漏斗より 30% 水酸化ナトリウム溶液 3 ml (硫酸分解の前操作を行なった場合は 5 ml) を注入し、活せんを閉じ、フラスコを加熱する。水素の発生が激しいときは火を調節する。蒸留器上部のしぶき止めの球部 D が熱くなってから 5 分間 (3.4.3, 3.4.4, 3.4.5, 3.5 に述べるような試料の場合は 10 分間) 蒸留を行なう。5 分経過すれば火を止め、F のボールジョイントをはずし、水少量で管の内外を洗い、受器中に合する。受器の内容を 0.01N 塩酸でメチルレッド (アンモニア吸収のため黄色) が微紅色になるまで滴定する。終点の判定はから試験の際示す色と比較して行なう。滴定に使用した自動ビュレットは上端および空気送入管部にソーダ石灰管を付け、空気中の炭酸による影響を防いだ。この実験では空気を水蒸気の代わりに通じて受器の液量を多くせず、しかも短時間に完全にアンモニアの留出をはか

た。通風蒸留⁴⁾は古くから行なわれているが、デバルダ合金またはラネーニッケルを用いる窒素の定量には使われていない。最も簡単に定量できる硝酸塩について行なった経験では、空気の流速が大きいときはアルカリの飛まつが留液とともに出るためか、一般に値が大きく出る傾向があり、一定値を得がたい。1 秒間に 1~2 ほうの速度が適当であり、これは蒸留フラスコ A の試料液中にそう入されている通風管の先端で見る。速さは H のピンチコックで調節する。また硝酸塩の場合、試料 3~5 mg をとったときには、ラネーニッケルの量は 0.5, 0.2, 0.1 g と変化させてもほとんど影響なく、普通は 0.1 g でよいことがわかった。蒸留時間も硝酸塩では 15, 10, 5 分でも変わらず、普通は 5 分でじゅうぶんである。

3.2 硝酸カリウムの窒素の定量

0.3028 g の硝酸カリウムを水に溶かして 100 ml とし、この 1 ml すなわち 3.028 mg について予試験を行なった結果、4 回の平均値の相対誤差は 0.14%, 標準偏差 σ 0.10 で微量定量が可能であった。毎回試料をひょう量して測定した結果は Table I のとおりである。

Table I Determination of nitrogen in KNO_3
{ $\text{KNO}_3(\text{N}\%) : 13.85$ }

Taken (mg)	0.01N HCl titr. (ml)	Found (N%)	Difference
3.659	3.60	13.77	-0.08
5.774	5.65	13.70	-0.15
3.455	3.40	13.78	-0.07
5.212	5.15	13.83	-0.02
5.149	5.10	13.87	+0.02
7.174	7.10	13.86	+0.01
5.689	5.60	13.78	-0.07
σ 0.06			

3.3 亜硝酸ナトリウムの窒素の定量

試料は酸化還元法 (第 6 改正日本薬局方) で測定した純度は 98.93% の和光 1 級品を用いた。本法によって定量した結果は Table II に示す。

3.4 オキシム類の窒素の定量

§ 3.4.1 ベンゾインオキシム オキシム類を 3.1 の方法でアルカリ性でラネーニッケルとともに加熱蒸留する場合には約 1% 低い値が出る。これはオキシムが完全に分解してヒドロキシルアミンにならないためと思われるので、あらかじめ 10% 硫酸 3 ml, 水 5~10 ml と直火、開放で加熱し、沸騰しはじめてから 5 分間熱した

Table II Determination of nitrogen in NaNO_2
{98.93% NaNO_2 (N%) : $20.28 \times 0.9893 = 20.06$ }

Taken (mg)	0.01N HCl titr. (ml)	Found (N%)	Difference
2.840	4.00	19.71	-0.35
2.840	4.05	19.96	-0.10
2.840	4.05	19.96	-0.10
2.840	4.10	20.21	+0.15
2.840	4.10	20.21	+0.15

σ 0.21

のち、ラネーニッケル 0.1 g, 30% 水酸化ナトリウム溶液 5 ml を加えて 5 分間蒸留した結果, Table III のように満足な値を得た. 以下の実験はすべてこの方法によった.

Table III Determination of nitrogen in benzoin-oxime { $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (N%) : 6.16}

Taken (mg)	0.01N HCl titr. (ml)	Found (N%)	Difference
5.881	2.65	6.31	+0.15
6.007	2.65	6.18	+0.02
3.963	1.70	6.01	-0.15

σ 0.15

3.4.2 パラヒドロオキシアセトフェノンオキシム

3.4.1 と同様に行なって Table IV のように満足な結果を得た.

Table IV Determination of nitrogen in *p*-hydroxyacetophenonoxime { $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ (N%) : 9.27}

Taken (mg)	0.01N HCl titr. (ml)	Found (N%)	Difference
2.686	1.85	9.64	+0.37
2.841	1.85	9.11	-0.16
3.582	2.40	9.38	+0.11

σ 0.26

3.4.3 ピペロナルオキシム 水に難溶なため, アルコール 5 ml に溶かしたのち, 3.4.1 と同様に行なった. このような水に難溶性物質は還元蒸留中にアルコールがすみやかに蒸留し, 一部未反応結晶が析出するためか, アンモニアの完全留出に時間を要するので, 蒸留時間を 10 分にした.

3.4.4 ジメチルアミノベンズアルドキシム 2 個の窒素のうち, オキシムの窒素のみが測定される. 水に難溶なため, 3.4.3 と同様に行なった.

3.4.5 ジメチルグリオキシム 3.4.1 と同じ方法で

Table V Determination of nitrogen in piperonal-oxime { $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3$ (N%) : 8.48}

Taken (mg)	0.01N HCl titr. (ml)	Found (N%)	Difference
4.346	2.50	8.05	-0.43
3.309	1.95	8.25	-0.23
3.484	2.00	8.04	-0.44

σ 0.12

Table VI Determination of nitrogen in *p*-dimethylaminobenzaldoxime {one N in $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (N%) : 8.53}

Taken (mg)	0.01N HCl titr. (ml)	Found (N%)	Difference
6.365	4.05	8.91	+0.38
4.132	2.55	8.64	+0.11
3.830	2.35	8.59	+0.06
5.377	3.15	8.20	-0.33

σ 0.29

行なうと約 3% 少なく出る. Dumas 法では窒素の含量 20% 以上の試料では分析値が小さく出る傾向があり, そのようなときは試料を少なくとる必要があるが⁴⁾, この場合は同じ結果を示した. また硫酸と加熱する前処理の時間を 2 倍の 10 分にしても, 変わらなかった. 3.4.1 の硫酸分解の際の 10% 硫酸 3 ml の代わりに濃硫酸 1 ml を用い, 加熱を 5 分間強く行ない, 蒸留時間, ニッケルの量を 2 倍にした結果 (Table VII), 完全に満足すべき値ではないが, 同試料をヨウ化水素酸による封管中還元後, 硫酸分解して行なう Friedrich の改良ケルダール法⁵⁾でも実験値 (窒素%) : 23.24; 23.81 で理論値 24.13 より低く, ジメチルグリオキシムは窒素含量が多く定量困難な物質と思われる.

Table VII Determination of nitrogen in dimethylglyoxime { $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (N%) : 24.13}

Taken (mg)	0.01N HCl titr. (ml)	Found (N%)	Difference
4.014	6.70	23.37	-0.76
3.770	6.40	23.76	-0.37

また, カンフルオキシム, フェンコンオキシムなどのようにオキシム自体が揮発性のものは分解中に揮散して良結果が得られない.

3.5 イソニアジド (イソニコチン酸ヒドラジド) の窒素の定量

3.4.1 のベンズインオキシムと同様に行なった場合,

窒素の実験値 18.29, 18.83 のように, 理論値 20.41 より約 2% 少なく出る. この場合, ラネーニッケルの量を倍量の 0.2 g にし, 蒸留時間を 10 分間にとると Table VIII のように満足な値を得, イソニアジドの簡易定量に利用することができる.

Table VIII Determination of nitrogen in isoniazid
{ $C_6H_7N_3O$ (N%) : 20.41}

Taken (mg)	0.01 N HCl titr. (ml)	Found (N%)	Difference
2.595	3.75	20.23	-0.18
3.080	4.40	20.00	-0.41
3.068	4.40	20.08	-0.33
4.291	6.15	20.07	-0.34
3.270	4.70	20.12	-0.29
σ 0.08			

この際ヒドラジンがアルカリ性でラネーニッケルによってアンモニアに還元されたと考えられる. このことはヒドラジンをアルカリ性でラネーニッケルと加熱蒸留し, 塩酸中に捕そくし, これを蒸発乾固して得られる物質はヒドラジンの塩酸塩 (mp 198°C) とは異なり, 215°C 付近より昇華し, 270°C で消失する状態は塩化アンモニウムと同様で, この結晶はヒドラジン塩酸塩のようにモリブデン酸アンモニウム溶液を還元して青変させない. この事実からヒドラジンがアルカリ性でラネーニッケルによってアンモニアになったと確信する.

3.6 セミカルバゾン類の窒素の定量

セミカルバジド塩酸塩にラネーニッケル 0.1 g, 30% 水酸化ナトリウム溶液 3 ml を加えて蒸留し, 窒素を測定すると 3 個の窒素のうち, 1 個だけがアンモニアとして出てくる. これはラネーニッケルによってアンモニアと尿素に分解し, そのアンモニアが測定されるものと思われる.

この際, 蒸留時間 10 分では窒素が約 2% 多く出るのが, 約 4~5 分では満足な値を得る. これは蒸留時間が長くなると尿素の一部が分解してアンモニアを生ずるためで, 3~5 分間の蒸留では尿素の分解によるアンモニアの量はほとんど無視できる. すなわち, 3.4.1 の方法が適している. シクロヘキサノンセミカルバゾンおよびアセトンセミカルバゾンの実験結果を Table IX, X に示す.

3.7 パラヒドロキシベンズアルデヒドフェニルヒドラゾンの窒素の定量

フェニルヒドラゾンは希硫酸と加熱すればフェニルヒ

Table IX Determination of nitrogen in cyclohexanonsemicarbazone {one N in $C_7H_{13}N_3O$ (N%) : 9.02}

Taken (mg)	0.01 N HCl titr. (ml)	Found (N%)	Difference
5.439	3.55	9.14	+0.12
3.774	2.40	8.90	-0.12
4.270	2.70	8.85	-0.17
4.579	3.05	9.33	+0.31
σ 0.19			

Table X Determination of nitrogen in acetone-semicarbazone {one N in $C_4H_9N_3O$ (N%) : 12.16}

Taken (mg)	0.01 N HCl titr. (ml)	Found (N%)	Difference
6.477	5.80	12.54	+0.38
5.177	4.50	12.16	0
5.079	4.50	12.40	+0.24
σ 0.19			

ドラジン硫酸塩が遊離し, さらにラネーニッケルとアルカリ性で加熱すれば 1 個のアンモニアとアニリンになると推定される. このことは 3.4.1 の方法でフェニルヒドラジン塩酸塩を測定すると窒素の実験値は 9.77, 窒素 1 個としての理論値 9.67 であることから推察した.

パラヒドロキシベンズアルデヒドフェニルヒドラゾンの実験結果は Table XI のとおりである.

Table XI Determination of nitrogen in *p*-hydroxybenzaldehydephenylhydrazone {one N in $C_{13}H_{12}N_2O$ (N%) : 6.60}

Taken (mg)	0.01 N HCl titr. (ml)	Found (N%)	Difference
3.030	1.40	6.47	-0.13
3.456	1.60	6.48	-0.12
4.253	1.90	6.25	-0.35
σ 0.13			

4 結 言

ラネーニッケルを用いる硫酸中の硝酸の定量法については, すでに報告があるが, 著者の改良装置を用いてより簡易迅速に, 硝酸塩, 亜硝酸塩の窒素の測定ができることを認め, デバルダ合金, ラネーニッケルのいずれの方法によっても未報告のオキシム, ヒドラジド, セミカルバゾン, フェニルヒドラゾンなどの定量にこの方法が応用されることを発見した. ただし, カンフルオキシムなどのような揮発性オキシムには用いられない. 窒素の含量の多いオキシムの場合は分解の際, 硫酸の量を多く

し、ラネーニッケルの量および留出時間を倍にする必要がある。イソニアジドのような酸ヒドラジドも同様にしてアンモニアを出す。この場合もラネーニッケルの量および留出時間を倍にしなければならない。セミカルバゾン、フェニルヒドラゾンは総窒素中の1個の窒素のみがアンモニアとなり、この場合は蒸留時間を長くすると窒素が多く出る可能性があるため、できるだけ短くしなければならない。本法の特徴は空気を通ずるため、液量の増加を防ぎ、比較的小さな装置で完全にアンモニアを捕そくできること、分析操作が簡単で短時間に微量の試料で定量できることなどである。

終わりに、原稿の校閲、ならびに助言を賜った本学の高橋幸太郎教授に厚く感謝します。

文 献

- 1) J. A. Kuck, A. Kingsley, D. Kinsey, F. Sheehan, G. F. Swigert : *Anal. Chem.*, **22**, 604 (1950).
- 2) J. A. Brabson, W. G. Burch : *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **47**, 1035 (1964).
- 3) C. Wankat, D. A. Keyworth, V. A. Brand : *Anal. Chem.*, **35**, 1090 (1963).
- 4) 落合英二, 津田恭介, 阪本秀策 : “有機定量分析法”, 微量編, 5版, p. 107, 108 (1956).
- 5) A. Friedrich : *Z. Physiol. Chem.*, **216**, 68 (1933).
- 6) P. A. Kober, S. S. Graves : *J. Am. Chem. Soc.*, **35**, 1594 (1913).
- K. G. Falk, K. Sugiura : *ibid.*, **38**, 916 (1916).
- W. B. Meldrum, R. Melampy, W. D. Myers : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 63 (1934).
- A. E. Sobel, A. Hirschman, L. Besman : *Anal. Chem.*, **19**, 927 (1947).
- H. G. Day, E. Bernstorff, R. T. Hill : *ibid.*, **21**, 1290 (1949).

☆

Determination of micro amount of nitrogen in oximes, hydrazides, semicarbazones and phenylhydrazones by the reductive decomposition with Raney nickel powders. Yoshihisa TANABE (Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University, Takara-machi, Kanazawa-shi)

☆

A simple and rapid method for the determination of nitrogen in a micro amount of oximes, hydrazides, semicarbazones and phenylhydrazones is proposed. The method is based on the reductive decomposition of nitrogen functional groups to ammonia in alkaline medium by using Raney nickel and on the titration of ammonia which is collected in 4% boric acid, with 0.01 *N* HCl. The procedures are carried out by using the apparatus given in Fig. 1 as follows: 3 or 5 mg of the sample in the distillation flask are decomposed with 10 or 15 ml of water and 3 ml of 10% sulfuric acid to sulfates of hydroxylamine, hydrazine, semicarbazide, phenylhydrazine by heating for five minutes and then 0.1 g of Raney nickel powder is added to it and the apparatus is joined with each joint. Five ml of alkaline solution (30% NaOH) is run in through the funnel C and the condenser tip is put beneath the solution of boric acid in the receiver.

The distillation flask is heated by a burner flame under sending air (one or two bubbles per second) and is heated on for just five minutes, after the trap D has been warmed. For the sample thus treated, the ordinary Kjeldahl technique is then applied. The micro-titration with 0.01 *N* HCl is carried out on to the end point of methylred. The sulfates of hydroxylamine and hydrazine are quantitatively decomposed to ammonia by Raney nickel powder, and this is proved by the fact that ammonium chloride is obtained when sulfate of hydrazine in alkaline medium in the presence of Raney nickel powders is distilled and collected in diluted hydrochloric acid. Therefore, this method is also proposed as a new method for the determination of isoniazid. Only one of all the nitrogen atoms in semicarbazones and phenylhydrazones is determined as ammonia. However, those oximes which sublime by heating with sulfuric acid, such as camphoroxime and fenchonoxime, can not be determined by this method. When the compounds contain a large amount of nitrogen, twice as much weight of Raney nickel should be used and the time interval for the distillation should be doubled.

The standard deviation is 0.1~0.3 in a series of experiments. This method is advantageous because the volume of the distillate can be reduced by sending air instead of steam during the distillation and the determination can be made much more simply and rapidly.

(Received Nov. 24, 1971)

☆