ノ ー ト

鉄(II)-ジメチルグリオキシムに
よるニトロ化合物の確認

椿 勇, 中西 務*

(1971 年 12 月 25 日受理)

1 緒 言

ニトロ化合物は酸性では金属鉄、塩化スズ(II) または塩化チタン(III) などにより、またアルカリ性では金属亜鉛、金属マグネシウム、金属ナトリウムまたは水酸化鉄(II) などにより還元されてみずからはアミンとなる。

これらの反応を利用してニトロ化合物の確認を行なうには生成したアミンの存在を証明するより、還元剤が酸化されたことを証明する無機反応が迅速、簡単であると考えられる。したがって、さきにあげた反応のうち水酸化鉄(II) から水酸化鉄(III) への反応が従来用いられている¹⁾²⁾。

しかし、この場合に水酸化鉄(III) の生成を証明しようとしても、使用される硫酸鉄(II) は必ず一部酸化されて硫酸鉄(III) が混在するのでその溶液はそのままは使用できず、必ず使用直前に亜鉛などで還元しておかなければならない。さらにこれをニトロ化合物試料と混合してアルカリ性になれば反応により水酸化鉄(III) を生成するが、しかし過剰の水酸化鉄(II) も空気中では酸性の場合よりさらに容易に酸化されて水酸化鉄(III) となる。

このため炭酸水素ナトリウムで中和し、同時に発生する二酸化炭素で酸化を防止することも考えられるが、もともと黒緑色の水酸化鉄(II) と黒っぽい色の水酸化鉄(III) をその色によって判別することは容易でないのでこの方法は鋭敏な方法ではない。

2 ジメチルグリオキシムによるニトロ
化合物の確認

上記のように、水酸化鉄(III) の生成を証明しようと

すれば種々の難点があるので、その代わりに水酸化鉄(II) の損失を証明しようと考えた。この方法なら最初使用する硫酸鉄(II) 中に少々の硫酸鉄(III) があってもさしつかえなく、前述の水酸化鉄(III) の色で確認する方法のように還元精製の必要はない。

さて、ニトロ化合物はアルカリ性で鉄(II) を酸化するからあらかじめジメチルグリオキシムを加え、ついでアルカリ性とし紅色を発色させて、これに試料のニトロ化合物を加えると鉄(II) が鉄(III) に酸化されるにつれ紅色は消失する。この鉄(II)-ジメチルグリオキシム錯体中の鉄(II) は長時間安定とはいえないが、分析所要時間程度では空気酸化による脱色はほとんどない。しかし、から試験と比較すべきである。

3 実 験

3.1 試薬、試液

0.001M 硫酸鉄(II) アンモニウム溶液。

1%ジメチルグリオキシムアルコール溶液。

2N アンモニア水。

試料液：水またはアルコール溶液。

3.2 検出方法

試験管に 0.001M 硫酸鉄(II) アンモニウム溶液、1%ジメチルグリオキシム溶液 1ml ずつをとり、ついで試料液 1ml を加え、2N アンモニア水 1ml を加えアルカリ性とする。同時に試料液の代わりに水またはアルコール 1ml を用い同様の方法でから試験を行なう。ともに同色調のうすい紅色を呈するが、少時放置すると、試料液のはいったほうは徐々に退色する。試料液が着色している場合は試料のアンモニアアルカリ性の色に近づく。

Table I Limit of identification

Nitro compounds	Limit of identification (μg)
α-Benzoinoxime	1.0
5-Nitrosalicylic acid	0.2
o-Nitrobenzoic acid	0.1
3-Nitrobenzotrifluoride	150
p-Nitrobenzyl cyanide	0.6
Nitrobenzene	500
3,5-Dinitrosalicylic acid	6
2,4-Dinitrophenol	150
o-Nitrophenol	200
p-Nitrophenol	200

* 大阪電気通信大学：大阪府寝屋川市初町

4 考 察

この研究では黒緑色の水酸化鉄(II) から黒かっ色の水酸化鉄(III) への変化をみるかわりに鉄(II)-ジメチルグリオキシム錯体の紅色の消失を利用してニトロ化合物の確認を容易にした。

しかし、ニトロ化合物はアルカリ性で呈色するものが多く、特に強く呈色するものは今までの方法ではもちろん、この改良法でも鋭敏でない場合がある。さらにたとえば α -ニトロソ β -ナフトールのように鉄(III) と不溶性錯体をつくるものも困難である。またこの反応はニトロ化合物の酸化力を利用したものであるから、ニトロソ、アゾ、アゾオキシなどの化合物も同様に反応する。さらに無機化合物ではヒドロキシルアミン、アンモニウム塩、硝酸塩および亜硝酸塩によりアルカリ性で水酸化鉄(II) は酸化されて水酸化鉄(III) になるから本反応は陽性となる。またこれらのほかに多数の無機酸化剤は当然本反応が陽性である。

文 献

- 1) W. M. Hearon, G. Gestavson : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9**, 352 (1937).
- 2) F. Feigl : "Spot Tests in Organic Analysis", p. 124 (1960), (Elsevier).

☆

Confirmation of nitro compounds by ferrous dimethylglyoxime. Isamu TSUBAKI and Tsutomu NAKANISHI (Osaka Electro-Communication University, Hatsu-machi, Neyagawa-shi, Osaka-fu)

Characteristic effects can be observed when water or alcohol soluble oxidants are mixed with green suspensions of ferrous hydroxide. The same holds for nitro or nitroso compounds as manifested by a change from green to brown, due to the formation of ferric hydroxide. However, the color change from green ferrous hydroxide to brown ferric hydroxide is not sensitive.

In this study ammoniacal ferrous salt was colored with dimethylglyoxime and was disappeared by nitro compounds.

A drop of the test solution was mixed in a small test tube with ferrous salt solution and alcoholic dimethylglyoxime, and neutralized by ammonia, then allowed to stand a few minutes. Red color of ferrous dimethylglyoxime complex disappeared if nitro compound is present.

(Received Dec. 25, 1971)

液状アマルガムを使用する

N, N-dimethylformamide

中の微量水分の定量法*

吉村長蔵, 田村邦彦, 宮口耀一郎**

(1972 年 2 月 28 日受理)

1 緒 言

カルボン酸類による非水滴定の研究^{1)~3)}の応用ならびに非水溶媒中の液状アマルガム法⁴⁾の併用により *N, N*-dimethylformamide (DMF) 中の微量の水分の定量法を検討した。本報では、液状アマルガム還元法の特徴である試料との接触面積が非常に大であり、分離が容易であること、ナトリウム-水銀の弱化が少なく、またナトリウム-水銀に含水が考えられないのでナトリウム-水銀自体による水分の混入がないこと、さらに低濃度のナトリウム-水銀ではその水素過電圧⁵⁾がアルカリ金属に比較して大であるため DMF とは反応しないことなどの理由により、DMF 中の微量水分をナトリウム-水銀により還元後、溶出したナトリウムイオンを酢酸を標準液として電導度滴定、電位差滴定を行ない、水分の定量を試みた結果、含有微量水分 (<0.03%) が精度よく定量された。さらに測定値を通常のカルフィッシャー水分測定値と比較検討し、DMF 以外の数種の有機溶媒を選び本報を応用したが、二硫化炭素、アセトニトリルはナトリウム-水銀による妨害反応が認められたが、石油エーテル、MIBK、四塩化炭素、アセトンについては妨害反応もなく微量水分の定量ができたので報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

ナトリウム-水銀：市販特級水銀に金属ナトリウムを常法⁶⁾で直接溶解した液状アマルガムを使用した。

DMF：市販品を常法⁷⁾により脱水後蒸留を行なった。カルフィッシャー法により水分 0.03% 以下であった。

カルフィッシャー試薬：市販品 (三菱化成製) を使用した。

* 非水溶媒中の液状アマルガム法 (第2報)。前報は吉村長蔵, 原 宏: 本誌, **16**, 883 (1967)

** 近畿大学理工学部応用化学科: 大阪府東大阪市小若江