酸化バナジウム(V) 融解による有機化合物中の諸元素の検出

椿 勇, 中西 務*

(1972 年 6 月 5 日受理)

有機化合物中の諸元素は今までもっぱら金属ナトリウムにより融解し、同時にナトリウム塩として捕そくしておいて、ついでそれぞれの特有反応で検出されている。しかし分析上重要な窒素、イオウおよびハロゲンは酸性元素であるので酸化バナジウム(V) 融解により分解と同時にそれらをガス状とし蒸発分離することができる。特にハロゲンは単体状にしないと相互の判別ができないのでナトリウム融解法は不利と考えられる。

炭素は二酸化炭素、水素は水蒸気、窒素は亜酸化窒素、イオウは三酸化イオウ、塩素、臭素およびヨウ素はそれぞれ単体状、フッ素はフッ化水素としていずれも蒸発し、それらをそれぞれ適当な試験紙に触れさせ、その変色によって検出した。

1 緒 言

有機化合物の含有元素の分析において炭素と水素はさほど重要とはいえないが、最も重要である窒素、イオウ、ハロゲンはいずれも酸性元素である。そして今までもっぱら行なわれている金属ナトリウム融解法ではこれらの酸性元素はいずれもナトリウム塩としてとらえられ、ついでおのおの特有の反応によって検出が行なわれている。一方このうちで最もよく類似している塩素、臭素およびヨウ素は単体のときに最もその性質の差異を示すので、その判別には単体状態まで酸化しなくてはならない。したがって、今までのナトリウム融解法では少なくとも塩素、臭素およびヨウ素に関するかぎり、単にそれらをナトリウム塩として捕そくしたのみで分析操作上からは同段階に足踏みしているといわざるを得ない。

このように考えると、今までのアルカリ性融解法に対し、酸性融解法が考慮検討されなくてはならない。

酸性融解剤としてはそれがなるべく低融点で酸化力がなくてはならない。したがって、酸化力のないホウ酸や酸化力より脱水力のみ強く、しかもイオウを含むピロ硫酸カリウムなどはもちろん不適である。ただ酸化バナジウム(V) は融点はわずか 690°C で非常に低く、かつ強酸化力を持っており、その水溶液でのバナジ酸としての酸化力は過マンガン酸や重クロム酸には劣る。しかし溶融酸化物の強酸化力は単に実験室でのみならず、工業でもそれが重油中に微量含まれていて熱機関を侵食することから近来痛感されているところである¹⁾。すでに無

機分析では試料の酸性溶融分解と酸性成分の蒸発分離法として、たとえば重晶石中の硫酸分の除去に用いられている²⁾。

これらのことから酸性融解剤を捜すとすれば酸化バナジウム(V) 以外のものは考えられない。したがってこれを用いて有機化合物を溶融した結果、その酸化力により容易に分解され、またその酸性と不揮発性により酸性成分は容易に蒸発分離することがわかったので、ここにこの酸性融解法を今までの金属ナトリウムによるアルカリ性融解法と比較してその得失を論ずる。

2 炭素の検出

有機化合物中の炭素は加熱により空気中で酸化され二酸化炭素となるが、酸化剤があればさらに容易である。しかし金属ナトリウム融解法ではそれが還元剤であるので酸化は困難であり、ことに窒素が共存するとそれと当量だけの炭素はシアン化ナトリウムとなり固定されてしまう。ところが酸化バナジウム融解では容易に酸化され二酸化炭素となる。したがって炭素の検出は二酸化炭素の検出となる。その検出は炭酸ナトリウムをそれよりアルカリ性の弱い炭酸水素ナトリウムに変える反応を用いればよい。この反応は同時に水が必要であるので炭酸ナトリウム、フェノールフタレイン試験紙は水で湿して使用するのが有効である。しかしこの方法は窒素、イオウ、ハロゲンのような酸性成分を含むものについては適用できない。

実験 1 炭素および水素の検出 試験管に試料 0.05 g と酸化バナジウム(V) 0.5 g を入れよく混合し、徐々

* 大阪電気通信大学：大阪府寝屋川市初町 18-8

に赤熱まで加熱し, その管口に炭酸ナトリウム試験紙をかざすとその赤色は消失した. ただし炭素の場合は試験紙を水で湿して用いた. Table I のものについて試験した結果, 陽性であった.

試薬: 酸化バナジウム(V).

炭酸ナトリウム試験紙: 0.1N 炭酸ナトリウムに同容量の 1% フェノールフタレインアルコール 溶液を 混合し, これを沄紙に吸収させて乾燥した.

3 水素の検出

水素の場合も炭素の場合とまったく同様でナトリウム融解法では検出できないが, 酸化バナジウム(V) 法では酸化されて水になる. したがって水素の検出とは水の検出に帰する. そしてこれはさきの炭素の検出において二酸化炭素と同時に生ずる水蒸気により, この二つが共同して炭酸ナトリウムに反応してフェノールフタレインの赤色を消失させることにより検出することができる.

もちろん水素の検出法としては他にイオウ溶融法³⁾ など多数の方法があるが, この場合酸化バナジウム(V) により他の元素と同時に検出しうることを示した.

実験法は炭素の場合とまったく同様である. ただし試験紙を湿さないのはもちろんである.

4 窒素の検出

有機化合物中の窒素は金属ナトリウム融解する際一般にシアン化ナトリウムとして捕そくされるが, ある種の窒素はそれと他元素との結合の仕方によっては分解してナトリウムに捕そくされることなく, 窒素ガスまたはアンモニアガスとして分解しざるものもある.

一方, 酸化バナジウム(V) による 酸性酸化融解 の場合もジアゾ, ジアゾニウム, アジド化合物のように容易に分解して窒素ガスを放出するものもある. しかしニトロソ, ニトロ, 硝酸のような酸性の型のものはもちろんそのまま, イミノ, アミノ, アンモニア化合物のような塩基性のものは酸化されて亜酸化窒素となると考えられる. したがってアルカリ融解法ではシアン化物として一度捕そくし, 次になんらかの反応によって検出しなくてはならないのに反し, この酸化バナジウム(V) 法では融解と同時に蒸発する亜酸化窒素ガスを試験すればよいことになる. 同じく亜酸化窒素を発生させる方法に二酸化マンガンにより加熱分解酸化する方法⁴⁾ があるが, これは 溶融しないのに反しこの 酸化バナジウム(V) 法は 溶融する点が有利である.

実験 2 窒素の検出 試料 0.05 g を含む溶液を 試験管内で蒸発するか, または 粉末試料 0.05 g を入れ, つ

いで酸化バナジウム(V) 0.5 g を加え混合して徐々に赤熱まで加熱した. その管口にグリース試験紙を置くと赤色を呈した. Table I のものについて試験した結果, 陽性であった.

試薬: 酸化バナジウム(V).

グリース 試験紙: スルファニル酸 0.5 g を 2N 酢酸 150 ml に溶解した液と α -ナフチルアミン 0.1 g を 2N 酢酸 150 ml に溶解した液を混合し, 沄紙に吸収させ乾燥した.

5 イオウの検出

有機化合物中のイオウは金属ナトリウム融解によって硫化ナトリウムとなるが, 酸化程度の高いスルホン酸やスルホン化合物はそこまで還元するのは困難である. したがってある型のものは硫化物になり, ある型のものは亜硫酸ナトリウムになってしまうので一律の分析法がとれないうらみがある. しかしながらこれを酸化バナジウム(V) 融解法で行なうと酸性酸化融解であるので, すべての型のイオウが三酸化イオウになり, その後の分析法は一律になる長所がある. さきに述べたように, 無機分析ではすでにこの方法によって試料が融解されると同時にその硫酸分が蒸発分離されている²⁾.

なお, 今までの蒸発法としてはギ酸ナトリウムによる還元融解による硫化水素法⁵⁾ があるのみである.

実験 3 イオウの検出 試験管に 0.05 g の試料と酸化バナジウム(V) 0.5 g を入れ混合し赤熱まで加熱融解した. 発生ガスをロジゾン酸バリウム試験紙に触れさせるとその赤色は消失した. Table I のものにつき試験した結果, 陽性であった.

試薬: 酸化バナジウム(V).

ロジゾン酸バリウム試験紙: ロジゾン酸バリウム飽和水溶液を沄紙に吸収させ乾燥した.

6 塩素, 臭素およびヨウ素の検出

塩素, 臭素およびヨウ素に水素や酸素が結合してハロゲン化水素やハロゲン酸素酸になると判別はさらに困難になる. したがって単体のままが最も判別しやすい.

ところがナトリウム融解法にかぎらず, 試料をアルカリ性で分解すればそのハロゲンはすべてハロゲン化アルカリとなり, 相互の分離, 判別は非常に困難になる. 唯一のハロゲン化銀相互のアンモニアに対する溶解度差を利用する方法もその溶解度に著しい差異がないので鋭敏な分離法とならない. それゆえ今までハロゲン化物は酸化して単体ハロゲンとして判別されている.

このようにハロゲン相互の判別に関するかぎりアルカ

Table I Detection of C, H, N, S, Cl, Br, I and F

Sample	C	H	N	S	Cl	Br	I	F
Levulose	+	+						
Vanillin	+	+						
Mandelic acid	+	+						
Pyrogallol	+	+						
Thymol	+	+						
Paraffin	+	+						
<i>o</i> -Tolidine			+					
Glycine			+					
Picrolonic acid			+					
Ammonium phthalate			+					
3,5-Dinitrosalicylic acid			+					
Diphenylamine			+					
8-Hydroxyquinoline			+					
α -Benzoinoxime			+					
Bis(cyclohexanone)oxalydihydrazone			+					
Ammonium nitrosophenylhydroxylamine			+					
Thiophene				+				
Lauryl mercaptan				+				
Nitroso-R salt				-				
Thiourea				-				
Sulfosalicylic acid				+				
Diphenylthiocarbazone				+				
Sodium <i>p</i> -diphenylamine-sulfonate				+				
3,3'-Dichlorobenzidine					+			
Benzyltrimethylammonium chloride					+			
Cetyltrimethylammonium chloride					+			
Monochloroacetic acid					+			
Eosin Y						+		
<i>d</i> -Bromocampher						+		
1-Bromonaphthalene						+		
Trimethylphenylammonium bromide						+		
Bromocholine bromide						+		
Tetra- π -propylammonium iodide							+	
7-Iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid							+	
Acetylcholine iodide							+	
Tetraiodofluorescein							+	
<i>o</i> -Iodobenzoic acid							+	
3-Nitrobenzotrifluoride								+
3-Aminobenzotrifluoride								+
Trifluoroacetic acid								+

リ分解法は絶対的に不利であるといわざるを得ない。これに反しこの酸化バナジウム(V)による酸性酸分解法は分解と同時に酸化を行なうから一挙に判別ができる点⁶⁾ではるかに有利である。今までの方法としては銅炎反応やハロゲン化銀法などがあるが、これらによってハロゲンのうちフッ素の検出は行なわれないし、また塩素、臭素およびヨウ素の判別もできない。そのためには必ずこれらを単体ガス状にしておのおのその特性により検出すべきである。

実験 4 塩素、臭素およびヨウ素の検出 実験 1 と同様に融解し蒸発分離した塩素ガスまたは臭素ガスをヨウ化カリウムでん粉紙に触れさせると青色になった。ヨウ素の場合はでん粉紙によった。その結果は Table I に示す。

試薬：酸化バナジウム(V)。

ヨウ化カリウムでん粉紙：1% でん粉液と 1% ヨウ化カリウム液を 同容ずつ 混合した液に 沔紙をつけ乾燥した。

でん粉紙：0.5% でん粉液に沔紙をつけ乾燥した。

7 フッ素の検出

フッ素のみは他のハロゲンと異なって酸化バナジウム(V)によってもフッ素ガスに酸化することはできない。したがってここでは蒸発してくるのはフッ化水素ガスである。

今までの方法もまずフッ化水素ガスにしてそれをアリザリン-ジルコニウムによるか、ケイ酸と反応させるかの方法が行なわれている。

実験 5 フッ素の検出 さきにあげた実験 1~4 とまったく同様に 行ない、その発生ガスをアリザリン-ジルコニウム試験紙に触れさせると赤色が消失し、試験紙の色は黄色になった。Table I のものについて試験した結果、陽性であった。

試薬：酸化バナジウム(V)。

アリザリン-ジルコニウム試験紙：0.5% 硝酸ジルコニウム、0.1% アリザリン S、2*N* 塩酸および 2*N* 硫酸を同容ずつ混合した溶液を沔紙に吸収させ乾燥した。

8 ナトリウム融解法と酸化バナジウム(V)融解法の比較

以上述べた酸性融解法である酸化バナジウム(V)法を今までのアルカリ性融解法である金属ナトリウム法に比較してみると Table II になる。

Table II Reaction of Na and V₂O₅ fusion

	Na fusion	V ₂ O ₅ fusion
C →		CO ₂ ↑
H →		H ₂ O↑
N →	NaCN	N ₂ O↑
S →	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	SO ₃ ↑
Cl →	NaCl	Cl ₂ ↑
Br →	NaBr	Br ₂ ↑
I →	NaI	I ₂ ↑
F →	NaF	HF↑

文 献

- 1) 宮川大海: 鉄鋼, **58**, 180 (1972).
- 2) 椿 勇: 本誌, **12**, 849 (1963).
- 3) F. Feigl: "Spot Tests in Organic Analysis", p. 82 (1960).
- 4) F. Feigl: *ibid.*, p. 97 (1960).
- 5) F. Feigl: *ibid.*, p. 95 (1960).
- 6) 椿 勇, 中西 務: 本誌, **20**, 349 (1971).

☆

Detection of various elements in organic compounds by vanadium(V) oxide fusion. Isamu TSUBAKI and Tsutomu NAKANISHI (Osaka Electro-Communication University, 18-8, Hatsu-machi, Neyagawa-shi, Osaka)

When organic compounds are treated by sodium fusion, nitrogen, sulfur and halogens are taken up in the residue and in order to liberate these elements, the residue should be dissolved in an acid solution. However, if organic compounds are fused under an acidic condition, these elements contained will be liberated during the fusion and such a treatment may be quite useful for samples such as halogen compounds which should be decomposed to the elementary state for the detection. The authors have found that vanadium(V) oxide is the most suitable acidic flux for such purposes. In this study, the sample organic compounds were treated by a vanadium(V) oxide fusion and the elements were oxidized and the vapors formed were detected with several test paper. A small portion of a solid sample or the residue which was left after evaporation of one drop of a sample solution was mixed

up with a 0.5 g portion of vanadium(V) oxide in a test tube. The mouth of the test tube was covered with another test tube. The sample in the tube was gradually heated until a dull red heat and the gas liberated was contacted with a test paper. Carbon and hydrogen were converted to carbon dioxide and water, respectively, and these vapors were detected from the decoloration of a red sodium carbonate-phenolphthalein test paper. Carbon and hydrogen in levulose, etc., were detected by this way. Thus this method is useful because it enables the detection of these elements which can not be done by sodium fusion. Nitrogen which is taken up in the flux by sodium fusion can be liberated as nitrous oxide and detected by coloration of a Griess reagent paper; nitrogen in *o*-toluidine, etc. was detected by this way. All type of sulfur can be liberated as sulfur trioxide and it can be detected from decoloration of a red barium rhodizonate test paper. Sulfur in thiophene, etc. was detected by this way. This method is more favorable than the sodium fusion which convert sulfur into sulfide or sulfurous salt depending on the chemical condition in the sample and thus can not detect sulfur by such a way described above. Chlorine and bromine were liberated as elementary gases which colored a potassium iodide-starch test paper and similarly, iodine liberated by a starch test paper. Fluorine was liberated as hydrofluoric acid gas which decolorized a red alizarine-zirconium test paper. Chlorine in 3,3-dichlorobenzidine, etc., bromine in eosin, etc., iodine in tetra-*n*-propylammonium iodide, etc., and fluorine in 3-nitrobenzotrifluoride, etc. were detected by this method.

(Received June 5, 1972)

亜鉛スピネルを充てん剤としたパーミエーションクロマトグラフィーの研究

佐藤 省三, 大高 好久*, 馬場 信行, 岩崎 英雄**

(1972 年 9 月 25 日受理)

著者らが開発した既報¹⁾の多孔性 θ -アルミナのカラムと連結して使用しうる, 低分子量領域用パーミエーションクロマトグラフのカラム充てん剤として, 亜鉛スピネル- η -アルミナ系がすぐれていることを見いだした。この充てん剤は半径約 $60 \text{ \AA}$ の均一なサイズのポアーを持つ多孔性物質であり, 広い温度範囲で各種溶媒に対して安定である。この充てん剤を多孔性 θ -アルミナとともに用いた場合, 分別可能下限は分子量 1×10^3 まで拡張され, 高温における理論段数も 1500 T. P./F. 以上が得られた。このカラムによる種々のポリマーの分子量分布測定例を示した。

* 三菱化成工業株式会社中央研究所: 神奈川県川崎市高津区久本 290

** (株)島津製作所: 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1