溶解剤としてのジメチルアセトアミド，ピリジン酸付加物の作用

内 海 茂 典*

(1979 年 6 月 11 日受理)

非プロトン極性溶媒のジメチルアセトアミド (DMAC)，ピリジン (Py) と塩化水素，フッ化水素，硝酸，硫酸との 1:1 の固体の酸付加物及びその混合物について，それらによる金属や塩の溶解性及び EDTA 電導度滴定による金属の定量への応用について検討した。DMAC, Py 酸付加物は塩化水素，フッ化水素，二酸化窒素，二酸化硫黄などのガスを発生しにくく金属や塩を比較的低温で溶解し，その溶解力は長時間持続する。なお溶解した金属は，EDTA(4H) DMAC 溶液で直接電導度滴定して定量できる。スズ，チタン，アンチモンの塩化物など酸溶液中で揮散しやすいものも，酸付加物により揮散による減量なく溶解できる。又ケイ酸塩も DMAC-塩酸，Py-硝酸，Py-フッ化水素酸の混合物を用いて容易に溶解できる。これら酸付加物を従来重量法，溶媒抽出法が用いられている有機金属錯体中の金属の直接定量及び航空燃料中の有機金属化合物の間接定量に応用したところ，短時間で簡便に精度よく定量でき，従来法による分析値ともよく一致した。

1 緒 言

非プロトン極性溶媒の中には，無機酸と反応して容易に固体の付加物を取り出せるものがある。これらの酸付加物は，単に固体の酸としての取り扱い上の便利性だけでなく，酸付加物生成後も有機溶媒や酸としての両性を持つために種々の特性を有し，今までにない溶解剤として応用範囲が広い。それらのうちジメチルホルムアミド (DMF)，ジメチルスルホキシド (DMSO) 酸付加物については，既報¹⁾においてその特性を述べた。Py についてはその固体の酸付加物は古くから知られているが^{2)~5)}，溶解剤，主に金属及び塩についての溶解剤として用いられた例はほとんどない。本報では固体の Py，DMAC 酸付加物あるいはその混合物を用い，金属及びその塩に対する溶解性と同溶液を DMAC 一定量で希釈後，直接 EDTA 電導度滴定法^{6)~10)}による金属の定量について検討した。又，応用例として銅(II)イオンと定量沈殿試薬の 1-ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC) との難溶性有機金属錯体 Cu(APDC)₂ 中の銅の直接定量を行い，従来の化学分析から得た値と比較した結果よく一致した。

2 試薬及び装置

2.1 試薬及び試料

DMAC：市販品を無水硫酸ナトリウムで脱水後，蒸

留し 166°C の留分を用いた。

Py：市販品に水酸化カリウムを加えて 1 週間放置し，高い還流比で蒸留し 115.5°C の留分を用いた。

EDTA(4H)：ドータイト製品の計算量をひょう取し，一定量の DMAC に溶解して滴定の標準溶液とした。

APDC：和光純薬製特級品 (1-ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム) を用いた。

航空燃料：航空用第 2 号ガソリンを使用した。

金属単体，酸化物，炭酸塩，硫化物，ケイ酸塩はすべて市販特級品を用いた。

2.2 装 置

電導度滴定装置：東亜電波製 (CM-7B 型)

自記赤外分光光度計：日立製 (215 型)

微量融点測定装置：柳本製 (MP 型)

3 実験及び考察

3.1 DMAC, Py の酸付加物の製法

3.1.1 DMAC-塩酸 の製法 常法により脱水蒸留を行った DMAC 中へ乾燥した塩化水素を流速 30ml/min 程度で通じ吸収させると白色の沈殿を生ずる。これを濾過し，エーテルで洗い，風乾後，着色びん中へ保存した。

3.1.2 Py-塩酸の製法 Py-塩酸についても DMAC-塩酸と同様にして調製した。なお DMAC, Py と塩化水素付加物は融点が高他の酸付加物に比べやや低い，ため，吸収液の冷却が必要である。

3.1.3 DMAC-フッ化水素酸の製法 乾燥したフッ化ナトリウムと濃硫酸を加熱し，発生した乾燥フッ化水

* 近畿大学薬学部薬学科公衆衛生研究室：大阪府東大阪市小若江 3-4-1

素を 30 ml/min 程度の流速で DMAC 中に吸収させると、白色固体の DMAC-フッ化水素酸を生ずる。これをろ過し、エーテルで洗浄後、風乾し着色びん中に保存した。

3.1.4 Py-フッ化水素酸の製法 上記 DMAC-フッ化水素酸同様に調製した。DMAC-フッ化水素酸、Py-フッ化水素酸はともにガラスを浸食しないため、ガラス容器に保存できる。

3.1.5 Py-硝酸の製法 乾燥した硝酸ナトリウムと濃硫酸を加熱して発生した乾燥硝酸ガスを Py 中へ吸収させると半透明の Py-硝酸を生ずる。これをろ過し、エーテルで洗い、風乾後着色びんに保存した。

3.1.6 Py-硫酸の製法 Py-硫酸については、十分冷却した Py 中へ駒込ピペットで徐々に濃硫酸を滴下し、生じた白色結晶を他の酸付加物同様エーテルで洗浄し、風乾後着色びん中へ保存した。特に Py-硫酸の場合、濃硫酸を直接加えるためかなりの発熱を伴うので、濃硫酸をごく少量ずつ一定時間をおいて加えると同時に十分な冷却を必要とする。これら DMAC, Py 酸付加物は、水分により潮解するため、調製時 DMAC, Py の脱水及び通ずる酸のガスの十分な乾燥が必要である。調製した酸付加物についても湿度の高い空气中に長時間保存すると、徐々に潮解する。又 DMAC, Py 中へ酸のガスを吸収させたとき発熱し、DMAC, Py 酸付加物の融点以上になるため、吸収液を適度に冷却すると生成しやすい。

3.2 DMAC, Py 酸付加物の物性

3.2.1 赤外吸収スペクトル及び融点 DMAC, Py 酸付加物について付加物中の DMAC, Py 骨格の存在を確認するため、それぞれの酸付加物について赤外吸収スペクトルを測定した結果、付加物生成後も DMAC, Py の特性吸収帯が認められ、いずれも付加物であることが確認された。又、酸についても文献 2)~5) に記された吸収が認められた。融点を Table 1 に示す。

Table 1 Melting point of acid adducts

	m. p. (°C)
HCl	-111
DMAC-HCl	24
Py-HCl	12
HF	-83
DMAC-HF	35
Py-HF	64
HNO ₃	-42
Py-HNO ₃	56
H ₂ SO ₄	10.49
Py-H ₂ SO ₄	46

3.2.2 酸付加物のガス発生量 次に酸付加物のガス発生量を同一の酸の水溶液と比較するため、別途濃度標定した DMAC-塩酸、Py-塩酸、塩酸をそれぞれガラス容器に入れ内部温度を 70°C に保ち、発生する塩化水素量を比較した。なお発生塩化水素量は、一定時間加熱後の DMAC-塩酸溶液、Py-塩酸溶液、塩酸溶液を水で一定量に希釈し、残留塩化物イオン濃度を測定することにより間接定量した。同量の塩化水素を含む 3 者を比較すると、塩酸は、1 時間で約 80 % の塩化水素を発生し、DMAC-塩酸については約 12 %, Py-塩酸については約 13 % の発生が認められた。同様に他の DMAC, Py 酸付加物についても、同じ酸の水溶液に比べてガスの発生量が少ない。

3.3 酸付加物に対する金属の溶解性

DMAC, Py 酸付加物及びその各々の混合物について金属などの溶解性を検討したところ DMAC-塩酸, Py-硝酸 1:1 の混合物 (固体) は王水と同様な作用があり、Py-硝酸, Py-硫酸の混合物は混酸と同様な作用をする。各々の酸付加物混合物の金属に対する溶解性の実験で量、種類とも最も多くの試料を溶解した DMAC-塩酸, Py-硝酸, Py-硫酸の各々 1:1:1 の混合物を用いた。又、酸化物、炭酸塩、硫化物、ケイ酸塩の溶解性も併せて検討した。単体試料では、亜鉛、アルミニウム、アンチモン、カドミウム、銀、コバルト、水銀、スズ、チタン、鉄、銅、鉛、ニッケル、マグネシウムが溶解した。酸化物では、酸化アルミニウム、酸化チタンを除く上記金属の酸化物を溶解した。又、上記金属の炭酸塩、硫化物、ケイ酸塩についてもすべて溶解した。次に DMAC-塩酸, Py-硝酸, Py-硫酸, 1:1:1 の混合物 (固体) 約 3 g (ただし、金属表面に不溶性の酸化皮膜、硫酸塩皮膜を作りやすい金属、アルミニウム、スズ、鉛については DMAC-塩酸, Py-硝酸, 1:1 約 3 g) をもって種々の金属を溶解させ、その溶解量と溶解時間の関係を Fig. 1 に示す {全試料とも表面を酸処理後、蒸留水で洗浄し、乾燥後ふるい分けし (32~16) メッシュのものを、かくはん条件などをほぼ一定にし、ガラス容器内部温度を 70°C に保ち溶解した}。DMAC-塩酸, Py-硝酸, Py-硫酸の混合物を用いて溶解した金属のうち、30 分間でアンチモンが約 350 mg, 銅約 300 mg, カドミウム、鉄、亜鉛が約 200 mg, マグネシウム約 100 mg が溶解した。一方 DMAC-塩酸, Py-硝酸を用いて 30 分間でスズについては約 350 mg, 鉛約 150 mg, アルミニウムについては約 50 mg がそれぞれ溶解した。いずれの酸付加物混合物を用いた場合も同量の溶

Fig. 1 The relationship between time and amounts of metals dissolved (at 70°C)

剤量で比較した場合、既報の DMF-塩酸、DMSO-硝酸の混合物よりも溶解量は増加した。特に銅、カドミウム、鉄、亜鉛などは約 (2~2.5) 倍量の溶解量増加が認められた。又、これら酸付加物を用いて溶解した場合長時間安定して溶解力は持続した。なお溶剤量が少なく、かつ DMAC, Py の金属塩化物、硝酸塩、硫酸塩に対する溶解度が限られているため、溶解量の大きい金属については溶解中に生成した金属塩化物などが一部結晶として析出するが、後に DMAC で希釈する際溶解するので問題はない。なお金属溶解量は、溶液の EDTA 電導度滴定及び溶解せずに残った金属を別途常法により定量した。一般に DMAC, Py 酸付加物を用いて試料を溶解した場合、無機酸に比べ穏やかではあるが溶解力は長時間安定して持続する。又、ケイ酸塩に対する溶解性について検討した結果、ほとんどのケイ酸塩を溶解し、溶解後は DMAC, Py 付加イオン種を形成するため、従来行われている王水とフッ化水素酸の混合物を用いて溶解した場合に比べ、ケイフッ化水素酸としてケイ素が揮散せず、安定な溶液となり飛散による誤差なく定量できる。又、上記混合溶解剤はガラスをほとんど侵食しないため、ガラス容器を用いて溶解できる。

3.4 溶液中の金属の定量

これら酸付加物あるいはその混合物で金属は比較的低温で溶解する。この際金属は DMAC, Py と付加イオン種を生成すると思われる。ゆえに溶解後は金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩の DMAC, Py 溶液と考え、DMAC で一定量に希釈し、文献 (6)~(10) の EDTA (4H) による非水電導度滴定を行った。その結果、塩化

亜鉛 : EDTA = 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 の変曲点が得られた。これらの変曲点のうち 1 : 1 の変曲点をもって金属を定量した。又、他の金属についても同様に溶解後、電導度滴定を行った。特にアンチモン、スズ、チタンなどの塩化物のように塩酸溶液中では揮散しやすい試料についても減量することなく直接溶解し定量できた。これら金属の定量結果の一部を Table 2 に示す。

Table 2 Conductimetric determination of metals after dissolution with DMAC-HCl, Py-HNO₃ and Py-H₂SO₄

Sample	Taken (mg)	Found (mg)	Difference (%)
Al	27.0	26.8	-0.8
Cd	112.4	112.0	-0.4
Co	59.1	59.3	+0.3
Cu	63.5	63.2	-0.5
Fe	55.9	56.1	+0.4
Mg	24.3	24.0	-1.2
Mn	55.0	54.8	-0.4
Ni	58.7	59.0	+0.5
Pb	207.2	207.2	0
Sb	121.8	121.5	-0.2
Sn	118.7	118.2	-0.4
Ti	24.0	23.8	-0.8
V	51.0	50.6	-0.8
Zn	65.4	65.5	+0.2

3.5 酸付加物を用いる応用例

3.5.1 銅-APDC キレート中の銅の定量 銅(II) イオンは、有機キレート試薬と種々の錯体を形成するが、APDC とは Cu(APDC)₂ を生成し沈殿する。この沈殿物は酸、アルカリに難溶で、従来重量法¹¹⁾、溶媒抽出-吸光度法¹²⁾、溶媒抽出-原子吸光法¹³⁾ などの方法により含有する銅が定量されている。又近年では、界面活性剤を用いて沈殿を可溶化し吸光度法により定量する方法¹⁴⁾ などがあるが、本報では、有機溶媒の酸付加物である DMAC-塩酸、Py-硫酸、Py-硝酸の混合物を用いてより安定、簡便、短時間に定量することを目的に実験を行った。まず上記混合溶剤 (固体) を用いて Cu(APDC)₂ を直接溶解し、一定量の DMAC で希釈後 EDTA 電導度滴定により含有する銅を定量した。本法によれば抽出時の pH 調節、抽出時間は不要で、溶解後 APDC を分解し、液の色が黄色から無色に変化し金属は DMAC, Py のルイス酸となるため安定性もよく、又強熱による金属の揮散もなく精度よく定量できる。又同一試料につき、灰化後、重量法、原子吸光光度法により定量した値ともよく一致した。結果を Table 3 に示す。

3.5.2 燃料中の有機金属化合物の間接定量 非プロトン極性溶媒酸付加物は有機溶媒に酸類が付加したもの

Table 3 Determination of copper in APDC-copper chelate

Taken (mg)	Found (mg)		
	Potassium thiocyanate method	Atomic absorption method	This method
10	1.4	1.4	1.6
50	7.8	7.9	8.0
100	16.0	16.0	16.1
500	79.5	80.4	81.0

なので、鉍酸のみでは不溶、難溶で従来迅速な定量法がなかった有機-金属酸化物複合材及び潤滑油中の金属を容易に溶解定量できることを既報¹⁾において報告したが、今回は更に燃料中の有機金属化合物（四エチル鉛）の定量について検討した。燃料中のアンチノック剤四エチル鉛については、現在重量法（JIS K 2260）ポーログラフ法（ASTM-D1269）、原子吸光法¹⁵⁾、電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフィー¹⁶⁾¹⁷⁾などが行われているが、より迅速、簡便な定量法を目的として実験を行った。航空用2号ガソリン一定量を採り、DMAC-塩酸、Py-硝酸、1:1混合物を約10 v/v%添加し、30分間かくはんした後、DMACにより希釈し、EDTA (4H) DMAC溶液で電導度滴定を行い、含有する鉛を定量し間接的に四エチル鉛の量を求めた。四エチル鉛は酸付加物の添加により容易に分解され、鉛はDMAC、Py塩酸塩、硝酸塩となりEDTAにより定量できる。その結果をTable 4に示す。これは同燃料をJIS K 2260により別途定量した値とほぼ一致した。

Table 4 Determination of tetraethyl lead in aviation gasoline

Sample taken (ml)	Found (mg)	
	JIS method†	This method
50	96	97
100	195	197

† JIS K 2260 method

文 献

- 吉村長蔵, 内海茂典: 分化, **26**, 785 (1977).
- S. V. Goncharov, F. G. Burvasser: *Mem. Inst. Chem. Tech.*, Acad. Sci. Ukrain, S. S. R., No. 5, 149 (1937).
- F. H. Peakin: *J. Soc. Chem. Ind.*, **59**, 56 (1940).
- G. Jander, G. Scholz: *Z. Physik. Chem.*, **192**, 163 (1943).
- A. J. Serwicz, B. K. Robertson, E. A. Meyers: *J. Phys. Chem.*, **69**, 1915 (1965).
- 吉村長蔵, 田村邦彦: 日化, **87**, 625 (1965).
- 吉村長蔵, 田村邦彦: 分化, **18**, 689 (1969).
- 吉村長蔵, 田村邦彦: 分化, **20**, 3 (1971).
- 吉村長蔵, 田村邦彦: 分化, **20**, 953 (1971).
- 吉村長蔵, 田村邦彦: 分化, **20**, 957 (1971).
- P. W. G. Newman, C. L. Raston, A. H. White: *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans., **1973** 1332.
- R. W. Looyenga, D. F. Bolz: *Talanta*, **19**, 82 (1972).
- K. Kremling, H. Peterson: *Anal. Chim. Acta*, **70**, 35 (1974).
- 林謙次郎, 道勘寿子, 山本篤夫: 分化, **27**, 405 (1978).
- H. W. Wilson: *Anal. Chem.*, **38**, 920 (1966).
- H. J. Dawson: *Anal. Chem.*, **35**, 542 (1963).
- E. J. Bonell, H. Hartmann: *Anal. Chem.*, **35**, 1980 (1963).

☆

Dissolving properties of *N,N'*-dimethylacetamide and pyridine-acid adducts. Shigenori UTSUMI (Department of Pharmacy, Faculty of Pharmacy, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka)

It has been previously reported that *N,N'*-dimethylacetamide (DMAC) and pyridine (Py) reacted with inorganic acid (hydrogen chloride, hydrogen fluoride, nitric acid, sulfuric acid) at reaction ratio of 1 to 1 and formed white solid additive compounds. Dissolving ability of the additive compounds for metals and inorganic compounds were investigated; and metals in samples were determined with direct EDTA conductimetric titration after dissolution. DMAC-HCl, DMAC-HF, Py-HCl, Py-HF were prepared by passing dried gas (HCl, HF) through DMAC or Py at the rate of 30 ml/min and Py-HNO₃ and Py-H₂SO₄ were prepared by the adding nitric acid and sulfuric acid to Py. These additive compounds were stable in solid state which had relatively high melting points. Therefore the treatment of the reagents were easy to handle, and many metals and inorganic compounds were dissolved in it at comparatively low temperature without generating gases. When tin or titanium was dissolved in hydrochloric acid, a volatile metal chloride such as SnCl₄ or TiCl₄ formed a stable additive compound with DMAC immediately. The reaction equation was estimated as follows; $\text{Sn} + 4\text{DMAC} \cdot \text{HCl} \rightarrow \text{DMAC} \cdot \text{SnCl}_4 + 3\text{DMAC} + 2\text{H}_2$. Silicates (BaSiO₃, CaSiO₃, CdSiO₃, MgSiO₃, MnSiO₃, PbSiO₃, NiSiO₃, ZnSiO₃) were dissolved by the fluxes easily, too. Determination of metals in a organo-metallic complex also could be carried out by EDTA conductimetric titration in DMAC after dissolved the samples with the additive compounds.

(Received June 11, 1979)

Keywords

Conductimetry

N,N'-Dimethylacetamide

Pyridine