邊し、此の操作を2回行って洗い出し操作を終る。捕集器を連結して次の加熱操作を開始する。この間、フラスコに5%過マンガン酸カリウム液を滴加し、更に過剰の1滴を加えて2~3分間放置する。後10%過酸化水素水で過剰を還元し、10%鉄アラム液0.8 mlを加えた後約10°Cに冷却する。これを0.005 N ロダノンモニウム液で滴定し、最初の淡赤褐色の着色をもって終点とする。この滴定操作は次の加熱中に完了する。このように連続して行えば1回の分析所要時間は約35分である。

V 結 論

塩素を含む有機化合物中の水銀の定量法を種々検討し、塩化第二水銀のような易揮発性水銀塩も容易且正確に定量できる迅速微量分析法を確立した。

本法の滴定並に加熱分解操作については、精製金属水銀を用いてその正確さや精度を明らかにし、易揮発性水銀塩が容易に定量できることを塩化第二水銀で示した。

終りに、終始御懇篤な御指導を賜った荒木課長と、発

表を許可された会社に対し厚く御礼申上げる。

(昭和29年6月、日本化学会九州支部常会にて発表)

文 献

- 1) E. Müller : "*Methoden der organischen Chemie*", Band II "*Analytische Methoden*", 4. Aufl., S. 71, Georg Thieme Verlag. Stuttgart (1953).
- 2) 平井, 早津 : 薬誌, **70**, 670 (昭25).
- 3) O. E. Sundberg, G. L. Royer : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 719 (1946).
- 4) H. Roth : "*Die quantitative organische Mikroanalyse*", 4. Aufl., S. 179, Julius Springer, Berlin, (1935).
- 5) W. H. Rauscher : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 331 (1938).
- 6) H. H. Willard, A. W. Boldyreff : *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 569 (1930).

(東北大学工学部応用化学科*) (昭和29年6月2日受理)

有 機 物 定 量 法 研 究 (第1~2報)

キサントゲン酸塩生成によるアルコールの定量

有 川 喜 次 郎

Studies on the Determination of Organic Substances. I~II. Determination of Alcohols by the Formation of Xanthate

YOSHIJIRO ARIKAWA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tohoku University)

I. A New Method for the Estimation of Potassium Xanthate and Stability of its Solution

A new method for the estimation of potassium xanthate was found in the course of investigation for the determination of alcohols as xanthate. The method consists in precipitating xanthate as the nickel salt, followed by titrating the combined nickel by use of E. T. A. This procedure is not subject to undesirable effects which are caused by the presence of foreign organic substances as in the case of oxidation-reduction method. The standard deviation of the present method was 0.22% against the average of 99.40%. By using the foregoing method of determination of xanthate, the stability of potassium xanthate solution was studied under varying conditions to find out a suitable procedure for eliminating the by-product, thiocarbonate, which exerted interference on the determination of xanthate.

II. Determination of Ethyl Alcohol in Dilute Aqueous Solution

The reaction of the formation of potassium xanthate from aqueous solution of ethyl alcohol, carbon disulfide and potassium hydroxide was investigated. It was realized that this reaction could be applied to the determination of ethyl alcohol in low concentration. The optimum concentration of ethyl alcohol is in the range of 10 to 50 mg per 5 cc, and the reproducibility is 1.6% as a standard deviation against the average of 99.8%. In order to apply this method to the determination of alcohol in alcoholic beverage, the effect of foreign organic substances which may be present together was then studied. The influence of glycol and tartaric acid could be eliminated by increasing the concentration of alkali. The amount of glucose should be less than 10 mg per 5 cc. (Received June 2, 1954)

* 仙台市桜小路

(第1報) キサントゲン酸カリウムの新定量法とその水溶液の安定性について

I 緒 言

アルコール類の定量法としては今日まで数多くの方法が報告されているが、アルコールの種類と条件に応じて適宜の方法が実用に供されている。例えば脂肪族アルコール中メチルアルコール、エチルアルコール等の水溶液については比重、屈折率及び電気伝導度等の物理常数の測定による定量法がある。また簡易迅速な化学的方法には $K_2Cr_2O_7$ 、 $KMnO_4$ による酸化法があり、 Ce^{IV} を用いる方法も報告されている。しかしこれ等の方法ではいづれも他の有機物が共存する場合、その利用は著しく困難である。

またエステル生成による定量法として、無水酢酸、塩化アセチルあるいは無水フタル酸のピリジン溶液を用いる方法があるが、エステル化は水の存在では困難で、試料中に多量の水が存在するときは用いることが出来ない。

著者はエチルアルコール水溶液の如く、脂肪族水溶性アルコールの比較的稀薄な水溶液にも適用出来、また他の有機物の共存でも出来るだけ影響されないことを目的として、アルコールを二硫化炭素と苛性カリウムによりキサントゲン酸カリウムとして定量する方法を検討した。

第 1 表

アルコール、二硫化炭素および苛性カリウムによるキサントゲン酸カリウムの生成反応は、エチルアルコールについて考えると [A] (1) 式によって示され、Zeise¹⁾ によって古く報告されている。この反応の最も広い応用は二硫化炭素の定量法としてであり、これについては数多くの報告²⁾ があるがアルコールの定量に用いた報告は未だ見られない。本反応によって二硫化炭素を定量する場合は、無水アルコールに苛性カリウム濃度 10% 前後として二硫化炭素を反応させる。水が存在しないときは反応は瞬間的、定量的に進行する。生成キサントゲン酸カリウムは、過剰のアルカリを酢酸で中和後 [A] (2) 式によって澱粉を指示薬として沃度滴定し、二硫化炭素量が得られる。又キサントゲン酸カリウムの定量法として、[A] (3) 式の如く過剰の $Cu(CH_3COO)_2$ を加えて $C_2H_5O \cdot CS \cdot S \cdot Cu$ として沈澱させた後濾過し、濾液中の過剰の銅を沃度滴定することにより求める方法³⁾ もある。然るに本反応をアルコールの定量に利用するため、アルコール水溶液

に過剰の二硫化炭素と苛性カリウムを加えるときは、二硫化炭素が苛性カリウム水溶液に難溶であるため不均一反応となる。また過剰の二硫化炭素と苛性カリウムは相互に反応し、[B] (1) 式に示す如くチオ炭酸カリウムを副生し橙黄色を帯びてくる。

従って、アルコール水溶液に過剰の二硫化炭素と苛性カリウムを加えて得られた反応終了液を、生成キサントゲン酸カリウムを定量するために予め酢酸で中和するとき、副生チオ炭酸カリウムは [B] (2) 式の如く分解し、硫化水素を発生する。そのため生成キサントゲン酸カリウムを沃度滴定により求めることは不可能であり、銅塩を用いる方法も CuS の沈澱を生ずるので利用出来ない。その結果、アルコールの定量に [A] (1) 式の反応を用いる場合、生成キサントゲン酸カリウムの定量には予め副生チオ炭酸カリウムを分解除去することが必要である。

本報告ではアルコールをキサントゲン酸カリウムとして定量するに当り、先ずアルコール試料中に他の酸化され易い有機物の共存を考慮して、キサントゲン酸カリウムの定量には沃度滴定の如く酸化還元反応によらず、簡易に定量する方法として、ニッケル塩により定量する新方法を検討した。更にこの方法を用いて従来不安定と報告されているキサントゲン酸カリウム水溶液の安定性を種々なる条件のもとで吟味した。

II ニッケル塩としてのキサントゲン酸カリウムの定量

酸化還元反応によらないキサントゲン酸カリウムの定量法として、ニッケル塩による方法を検討した。Dubsky⁴⁾ は Cu , Ni , Zn , Hg , Fe , Co , Cr , Bi および Pb 等の金属とキサントゲン酸との塩を作り、その組成と性質について述べているが、これらの金属塩を検討し、水に難溶で定量に使用可能と考えられるのは銅と共にニッケルである。ニッケルについては Harris 等⁵⁾ により、アンモニア性で [A] (5) 式の NH_4 -purpurate を指示薬として、黄色から紫赤色の変色を利用して E. T. A. で容易に定量出来ることが報告されてをり、ニッケル塩が定量的に沈澱するならば、本法によって結合ニッケル量よりキサントゲン酸カリウムが定量出来ることがわかる。キサントゲン酸カリウムにニッケルを酢酸塩として加えると、[A] (4) 式に従って凝固し易い橙黄色のキトサンゲン酸ニッケルを沈澱し、この沈澱はアンモニア水に容易に溶解する。

純粋のエチルキサントゲン酸カリウムを用いて作ったその水溶液について、キサントゲン酸ニッケル沈澱の定量性およびキサントゲン酸カリウムとニッケル添加量との関係を次の操作によって検討した。

キサントゲン酸カリウム水溶液 20 cc + 酢酸ニッケル溶液 (Ni 10.87mg/10cc) xcc + $H_2O \rightarrow 100cc \cdots \cdots 10 \sim 15$ 分静置後振盪……濾過 (東洋濾紙 5B)・洗滌……+ 2N-アンモニア水で溶解・洗滌……+ NH_4 -purpurate 0.25 g……0.01 M E. T. A で滴定

0.01 M E. T. A. 溶液は予め濃度既知のニッケル溶液

について標定して用いた。キサントゲン酸ニッケル中のニッケルが消費した E. T. A. より、キサントゲン酸カリウム量を次式

$C_2H_5O \cdot CS \cdot SK \text{ mg} = 0.01 \text{ M E. T. A. cc 数} \times 3.205$ によって計算し、これを Radcliffe⁶⁾ による過剰の重曹の存在で、冷却しながら沃度滴定する方法により求めた量と比較した。なおキサントゲン酸カリウム水溶液は不安定であると報告されているので使用の都度調製し、5°C に冷却保存した。その結果は第2表の如くであった。

第 2 表

キサントゲン酸カリウム濃度とニッケル添加量との関係

$C_2H_5O \cdot CS \cdot SK$ 添加量 mg/20cc	Ni 量		0.01M E.T.A. 消費量 cc	$C_2H_5O \cdot CS \cdot SK$ 調 定 値	
	計算量 mg	添加量 mg		mg/20cc	%
30.74	5.63	5.98	9.33	29.90	97.27
"	"	6.52	9.49	30.42	98.96
"	"	7.61	9.50	30.45	99.06
"	"	10.87	9.59	30.74	100.00
17.84	3.27	4.35	5.64	18.08	101.33
"	"	8.70	5.56	17.82	99.88

キサントゲン酸カリウムは、ニッケル添加量が計算量より少過剰にて充分定量的にニッケル塩として沈殿することがわかる。従って本方法をキサントゲン酸カリウムの定量法として利用することが可能である。以下の実験ではニッケルは計算量の1.5～2倍を添加することとした。

本定量法の精度は平均値 99.40 % に対して標準偏差 0.22 % であった。

III キサントゲン酸カリウム水溶液の安定性

キサントゲン酸カリウム水溶液は不安定と云われているが、温度、液性等による影響についてはこれ迄充分な検討がなされていない。そのためアルコールをキサントゲン酸塩として定量しようとする場合に、障害となる副生チオ炭酸カリウムのみを分解除去することを目的として、考えられる種々なその分解条件におけるキサントゲン酸カリウムの安定性について実験を行った。

(1) 温度の影響

純粋なエチルキサントゲン酸カリウムを用いて調製した一定濃度の水溶液を色々な温度に保ち、その一定量を採って、前述したニッケル塩法によりキサントゲン酸カ

第1図 各温度におけるエチルキサントゲン酸カリウムの安定性

リウムの濃度変化を測定し、安定性に対する温度の影響を見た。30°, 50°, 60° 及び 80°C における測定結果は第1図に示した。

この図より明らかなように、エチルキサントゲン酸カリウム水溶液は 50°C をこすと短時間で濃度変化を示し、80°C では2時間後で 20% 前後の分解が起る。しかし 50°C では3時間迄の実験では濃度変化はなく、従って室温では可成り安定であると考えることができる。

またこの結果より、第1表 [A] (1) 式の反応によってアルコールをキサントゲン酸カリウムとする場合の反応温度は、50°C 以下で行うのが適当であることが推定される。

(2) 酢酸酸性における安定性

アルコール水溶液に過剰の二硫化炭素および苛性カリウムを加えて反応させた溶液を酢酸で中和すると、副生チオ炭酸カリウムは分解し硫化水素を発生し、生成キサントゲン酸カリウムを定量するためにニッケルを加えると、硫化物を沈殿し定量の障碍となる。この際キサントゲン酸カリウムが充分な酸性にても安定であるならば硫化物の共沈を防止出来るのではないかと考え、キサントゲン酸カリウムの酢酸酸性における安定性を見た。温度は 5°C で種々量の酢酸を添加しエチルキサントゲン酸塩の濃度変化を測定した。その結果は第2図に示した。

第2図 酢酸酸性におけるエチルキサントゲン酸カリウムの安定性

0.05 N 酢酸酸性溶液では、5°C に冷却しても 60 分で濃度は 50 % 以下に減少した。これは酢酸がキサントゲン酸より強い酸であるために、キサントゲン酸カリウムは不安定な遊離のキサントゲン酸となり分解するためと考えられる。従って硫化ニッケルの共沈を避けるために充分に酸性にすることは、遊離の不安定なキサントゲン酸を生成せしめることになるので不可能である。

(3) 炭酸ガス通気の影響

液性を酸性とすることによって硫化物の共沈を防止することは出来ないことがわかったので、炭酸ガスによる副生チオ炭酸カリウムの分解除去について検討した。チオ炭酸カリウムは炭酸ガスによって第1表 [B] (3) 式に

示されるように分解され、二硫化炭素、硫化水素及び炭酸カリウムを生ずることが知られており、その結果分解後更に炭酸ガスの通気を続けるならば、二硫化炭素及び硫化水素を除去することも可能と考えられる。

また Zeise¹⁾ によれば、キサントゲン酸は炭酸より強く炭酸塩を分解すると述べている。従ってキサントゲン酸カリウムとチオ炭酸カリウムの混合溶液に炭酸ガスを通気すれば、チオ炭酸カリウムは分解し除去され、キサントゲン酸カリウムのみそのまま安定に残ると推される。

そこで初めに、エチルキサントゲン酸カリウム水溶液について、炭酸ガスを毎分 100 cc の割合で通してその安定性に対する影響を 5° 及び 30°C で実験した。第 3 図 (A), (B) に示す結果を得た。

第 3 図 炭酸ガス通気の影響

予想に反し、60 分の炭酸ガス通気によって、5°C では約 5%, 30°C では 25 %前後濃度が減少することがわかった。この変化は、キサントゲン酸が炭酸より強い酸ではあるが、非常に類似した強さの酸であるために、一部遊離のキサントゲン酸を生じ分解するためと考えられる。そのため予め重炭酸ソーダを添加し、pH の低下するのを防ぐようにして炭酸ガスを 5°C で 40 分 通気したところ、結果は第 3 表の如くであった。

第 3 表 重曹添加における炭酸ガス通気の影響

C ₂ H ₅ O·CS·SK 添加量 mg/50cc	NaHCO ₃ 添加量 g/50cc	0.01 M. E.T.A. 消費量 cc	C ₂ H ₅ O·CS·SK 測定値 mg/50cc	%
38.15	0	11.41	36.57	95.86
38.15	0.25	11.84	37.95	99.48
38.15	0.50	11.88	38.08	99.82

重炭酸ソーダ 0.25g/50cc の添加によっても分解は起らなくなることがわかる。第 3 図の (C) (D) は重炭酸ソーダ 0.25g/50cc を添加して 5° および 30°C で炭酸

ガスの通気時間を変化した場合の結果で、60 分の通気によっても分解による濃度の変化は見られなかった。従って重炭酸ソーダの存在のもとで炭酸ガスを通気することは、副生したチオ炭酸カリウムのみを分解除去するためには非常に適当な方法であることがわかった。

実際の操作に当っては、特別に重炭酸ソーダを添加しなくとも反応溶液のアルカリを酢酸で中和する際、酢酸添加量を計算量より少く加え、残りを炭酸ガスの通気によって中和させ重炭酸塩を生成せしめるようにすればよい。

IV 総 括

(1) アルコールをキサントゲン酸塩として定量する方法を検討するにあたり、まず生成キサントゲン酸カリウムの定量法をエチルキサントゲン酸カリウムについて吟味した。試料中に他の酸化され易い有機物の共存を考慮しその影響をさけるために、従来の酸化還元反応によらない新定量法を行い良好な結果を得た。本法はキサントゲン酸カリウムをニッケル塩として沈澱させ、結合ニッケルを E. T. A. で NH₄-purpurate を指示薬として滴定することにより定量する方法である。精度は平均値 99.40% に対して標準偏差 0.22% であった。

(2) キサントゲン酸カリウムの新定量法によって、その水溶液の種々なる条件のもとにおける安定性を吟味し、生成キサントゲン酸カリウムを分解しないでその定量に障碍となる副生チオ炭酸カリウムのみを分解除去する方法を求めた。その結果、アルコール試料に二硫化炭素と苛性カリウムを加えて反応を行わせた溶液を酢酸で大部分中和し、残りを炭酸ガスの通気によって中和後、更に通気を続けることによりチオ炭酸カリウムのみが分解除去され、生成キサントゲン酸カリウムはニッケル塩として前述の方法により容易に定量出来ることを知った。

文 献

- 1) Zeise : *Shweigger's J. Chem. u. Physik*, **35**, 173 (1822) ; *ibid* : **36**, 25 (1823)
- 2) Macagno : *Chem. News*, **43**, 138 (1881) ;
Nickels : *Chem. News*, **43**, 148 (1881).
Edward S. Johnson : *J. A. C. S.*, **28**, 1209 (1906).
Maryan P. Matuzak : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **4**, 98 (1932).
- 3) Harding, Doran : *J. A. C. S.*, **29**, 1476 (1907).
- 4) Dubsky : *J. Prakt. Chem.*, **93**, 142 (1916) ;
ibid : **103**, 109 (1921).
- 5) Harris, Sweet : *Anal. Chem.*, **24**, 1062 (1952).
- 6) Radcliffe : *J. Soc. Chem. Ind.*, **28**, 229 (1909).

(第 2 報) エチルアルコールの定量法

I 緒 言

アルコールをキサントゲン酸カリウムとして定量する方法において、前報では生成キサントゲン酸カリウムの測定に妨害となる副生チオ炭酸カリウムの除去法と、試料中に他の酸化され易い有機物の共存によっても影響を受けないキサントゲン酸カリウムの定量法として、ニッ

ケル塩による新しい方法とを検討した。本報ではこれらの結果を用いて、アルコールよりキサントゲン酸カリウムを生成させるときの条件の検討を行った。

二硫化炭素と苛性カリウムによりキサントゲン酸塩を生成するアルコールとしては、脂肪族一価アルコール中第一級、第二級アルコールがあり、セチルアルコールの

ような高級アルコールのキサントゲン酸塩も Dubskey¹⁾ によって合成されている。2個アルコールのエチレングリコールも同様の性質を示し、そのアルキルエーテル誘導体である Sorbitol および Carbitol²⁾ は一価アルコールとしてキサントゲン酸塩を生成する。しかし3個以上のアルコール例えばグリセリン等では著しく不安定であるため、純粋には取出し得なかったと Ragg³⁾ 等により報告されている。芳香族アルコールとしてはベンジルアルコール、テトラヒドロナフトール等がキサントゲン酸塩を生成する。またボルネオール等のキサントゲン酸塩も報告⁴⁾ されている。

このように種々のアルコールがキサントゲン酸塩を生成するが、その生成反応の条件については、アルコールとして最も測定機会の多いエチルアルコール水溶液について検討した。共存物の影響については、本反応をアルコール飲料中のエチルアルコールの定量に応用するときには共存すると考えられる数種の物質について検討を加えた。

II 使用試薬と装置

1. 試 薬

エチルアルコール。市販特級品を再蒸留し、比重を測定 $d_{15} = 0.799$ の留分を用いて所要濃度のエチルアルコール水溶液を調製した。

E. T. A. 0.01 M 溶液を調製し、濃度既知のニッケル溶液に対して NH_4 -purpurate を指示薬として標定して用いた。

NH_4 -purpurate (Murexide)。市販の食塩で希釈した粉末状のものを使用した。

二硫化炭素。一級品

苛性カリウム。特級品

ジオキサン。A. Weissberger の精製法⁵⁾ を行ったものをを用いたが、市販の特級品なら空白試験を行うからそのまま用いてもよい。

メチルアルコール。特級品を蒸留し、沸点 $64.5 \sim 65^\circ\text{C}$ の留分をとり比重を測定、所要濃度の水溶液を作った。

グリコール。融点(分解を伴う) $\neq 233^\circ\text{C}$ であったので市販特級品をそのまま使用した。

葡萄糖。特級品、融点 $= 146.5^\circ\text{C}$ 。

酒石酸。一級品、融点 $= 166.5^\circ\text{C}$ 。

2. 装 置

反応装置。反応温度は 50°C 以下であり、攪拌をマグネチック、スターラーで行ったので、第1図(A)の如く平底の広口瓶(50cc 容量)を用い、置流冷却器を磨合せした。この容器を 1 l 容量の試薬瓶の底部で作った(B)の如きものの中に入れ所要の反応温度に保った。この水槽には初めに所要の温度より少し高めの温水を入れ、その後熱水を少し宛注加することにより、後述の反応温度 $40 \sim 45^\circ\text{C}$ に容易に保つことを得た。

炭酸ガス通気容器。チオ炭酸カリウムを分解除去するための炭酸ガス通気は、第2図に示したような太い試験管型の容器(径 50 mm, 容量 150 cc)を用いて行い、炭酸ガス吸入口の先端には4つの細孔を穿った。溶液を通

過した炭酸ガス中には可成りの硫化水素を拌うのでゴム管で室外に放出した。

III 反応条件

キサントゲン酸塩生成反応によって二硫化炭素を定量する場合は、無水のアルコールの苛性カリウム溶液に二硫化炭素を反応させるものである。この際苛性カリウム濃度は 10 % 前後であることが必要で、それ以下では定量的に反応させるには長時間を要することが

第 1 図

N. Hofman Bang, W. Szybalski⁶⁾ によって報告されている。また W. F. Whitmore, Eugene Lieber²⁾ は水が存在してもこの反応によってキサントゲン酸塩は生成するが、多量に存在するときは、同様反応に長時間を要すると述べている。従ってこの反応により稀釈水溶液中のアルコールを定量するために、試料に二硫化炭素と苛性カリウムを加えキサントゲン酸塩を生成させる

第 2 図

には、大なるアルカリ濃度と可成りの時間を要すると考えられる。二硫化炭素もチオ炭酸カリウムの副生に消費されるので過剰に添加することが必要である。

そこでエチルアルコール水溶液 (19.7 mg/5cc) を試料にとって、過剰の二硫化炭素として 1 cc を加え、次に苛性カリウムは添加後濃度が 30 % となるように 60 % 溶液 5 cc を加えキサントゲン酸カリウムの生成量を見た。反応は前報の実験より、キサントゲン酸カリウムが安定と考えられる 40°C で行った。反応の進行と共にチオ炭酸カリウムの副生により液は赤橙色を帯びてくる。一定時間反応後、反応液は還流冷却器を洗滌した液と共に第2図の容器に移し、初めに添加した苛性カリウムに対して2/3量の2N-酢酸を攪拌しながら徐々に加える。この時液温が中和熱で可成り上昇するので、酢酸添加前に液温 10°C を以下に冷却しておくことがのぞましい。酢酸の添加で過剰のアルカリと共にチオ炭酸カリウムの大部分が中和分解される。その後キップの装置よりの炭酸ガスを重曹、硫酸銅洗滌を行い、毎分 100 cc の割合で通気し、残存するチオ炭酸カリウムの分解および分解によって生じた硫化水素と少量の二硫化炭素を除去する。通気は酢酸鉛紙がガス中の硫化水素によって淡褐色乃至ほとんど無色となる迄行う。初めの二硫化炭素添加量が 1 cc 位では約 40 分位である。チオ炭酸カリウムの分解によって、その生成に与った、もとの二硫化炭素の約 1/3 量が再生されるが、炭酸ガスの通気によって次の操作に影響を与えない程度に除去することが可能である。炭酸ガス通気を終った液は、チオ炭酸カリウムの分解中酸素との接触で析出⁷⁾ した硫黄でわずかに白色に濁るが、以下の

操作に妨害とはならない。この溶液に酢酸ニッケル溶液を加えると、純粋のエチルキサントゲン酸カリウムによって得られたと同様の橙黄色の沈澱が得られた。これを前報に述べたように処理し、キサントゲン酸カリウムの生成量をニッケル塩中のニッケルの消費した 0.01 M E. T. A. cc 数で示したものが第3図 (A) 曲線である。

第3図 ジオキササン添加の影響

2時間の反応によっても、0.01 M E. T. A. 消費量よりアルコール量を求めると、生成率は約 60 %で時間と共に漸次増加の傾向を示した。

(1) ジオキササン添加の影響

エチルアルコールの稀釈水溶液に直接二硫化炭素と濃い苛性カリウムを加えるときは、二硫化炭素の難溶性により反応系は不均一となり反応が遅く、前述の如くキサントゲン酸カリウムの生成量が低いと考えられる。

そのため二硫化炭素を溶解し、それ自身水に易溶でアルカリに強いジオキササンを添加し、完全均一とはならなくとも二硫化炭素が或程度溶解する状態で反応を行せる実験を行った。(A) 曲線の場合と同一条件でジオキササン 1 cc を加えて反応させた結果が第3図 (B) 曲線である。但しジオキササンは、その製法よりエチレンアセタール等の不純物を含む慮れがあるので空白試験を行った。ジオキササン 1 cc の添加は初めに乳化状態であるが、反応が進行して二硫化炭素と苛性カリウムが消費されると共に均一となる。同一の反応時間に対しジオキササンのない場合より大なる生成量を与え、約 60 分でこのような条件のもとでの略一定の生成量を示すようになる。更にジオキササン添加量を増加することが考えられるが、キサントゲン酸ニッケルの沈澱を作るときにその溶解度を増し凝集を困難にするので、以下の実験ではジオキササン 1 cc を添加することとして他の条件の影響を吟味した。

(2) 反応温度の影響

エチルアルコール 19.7 mg/5 cc を試料として、ジオキササン 1 cc、二硫化炭素 1 cc、60 %苛性カリウム水溶液 5 cc を加えて種々なる温度で反応させ、キサントゲン酸カリウムの生成量を前述したようにニッケル塩中のニッケルの E. T. A. 消費量で示し、温度の影響を求めたものが第4図である。

30°C ではキサントゲン酸塩の同一の生成量をうるのに 40°C の2倍の反応時間(約2時間)を必要とする。又温度が高くなって 60°C 位になると、キサントゲン酸カリウムの純粋な水溶液について得た結果と同様にキサ

第4図 反応温度の影響

ントゲン酸カリウムは不安定となり、分解が起ると考えられ、生成量が反って下ることがわかる。従って反応温度としては 50°C 以下がのぞましく、以下の実験では 40~45°C で行い、反応時間は 80~90 分とした。

(3) 二硫化炭素添加量の影響

エチルアルコール 49.3 mg/5cc および 22.3 mg/5cc の2つの試料についてジオキササン 1 cc、65 %苛性カリウム 5 cc を加え、前述した反応条件で二硫化炭素の添加量を変化してキサントゲン酸カリウムの生成に対するその影響を見た。その結果は第5図に示した。

第5図 二硫化炭素添加量の影響

(A) 曲線はエチルアルコール 49.3 mg/5cc についての結果である。これより知られるように二硫化炭素 1 cc 位迄はその添加量の変化に応じてキサントゲン酸カリウムの生成量が著しく変化するが、それ以上ではその添加量に関係なく略一定の生成量を与えた。更に同一試料についてアルカリ濃度のみを 65 %の代りに 80 %溶液を用いて同じ実験を行ったのが (C) 曲線で、(A) と殆んど一致することがわかる。(B) はエチルアルコール = 22.3 mg/5 cc についての結果で全く同様の傾向を示した。このように、稀薄なエチルアルコール水溶液に上述した条件で二硫化炭素 1 cc 以上加えて反応させると、その添加量に係りなく一定のキサントゲン酸カリウムの生成量を与えることがわかる。また夫々の濃度のアルコール溶液について、この一定のキサントゲン酸カリウム生成量より計算したアルコール量と初めに添加したアルコール

との比率はアルコール濃度が変化しても略同一であることを知った。

(4) アルカリ濃度の影響

二硫化炭素の場合と同様の方法によってキサントゲン酸カリウム生成量に対するアルカリ濃度の影響をみた。アルコール濃度 49.3mg/5cc, 22.3mg/5cc の試料について二硫化炭素量 1.2 cc としてアルカリ濃度を変化して実験を行った結果が第6図である。

第6図 苛性カリウム濃度の影響

何れの濃度のアルコール溶液についても、苛性カリウム濃度 60 %位迄はその濃度の変化によってキサントゲン酸塩の生成量が著しく影響される。しかし 60 %以上になるとほとんど影響がなくなり、80 %迄実験を行ったが略一定と見なせる生成量を示した。

IV 定量操作

上述した反応条件の検討によって、如何に苛性カリウム濃度を大とし、また二硫化炭素添加量を増しても、エチルアルコールの稀薄水溶液ではそのすべてをキサントゲン酸カリウムとすることは困難であることがわかった。この理由としてはキサントゲン酸カリウムの生成反応は同時に水を生ずる反応であるために、多量の水の存在ではキサントゲン酸塩の定量的生成は困難と考えられる。更にジオキサンを加えても二硫化炭素の溶解度は尙小く不均一となり、過剰の二硫化炭素を添加してもその濃度を一時に大とすることは困難である。また過剰の二硫化炭素および苛性カリウムは、相互の反応によってチオ炭酸カリウムの生成に消費される等が考えられる。

しかしながら、これ迄の稀薄なエチルアルコール水溶液についての実験の結果、ある一定値以上の苛性カリウム濃度と二硫化炭素添加量によってアルコール濃度が変化しても、キサントゲン酸塩の生成率は略一定であることを知った。この事実に基づいて稀薄水溶液中のエチルアルコールを定量するために、次の如き操作を得た。

試料5cc(C₂H₅OH 50mg 以下)+ジオキサン1cc+CS₂ 1.2 cc+65 %KOH 5 cc→40~45°C に加温→80~90 分間放置→炭酸ガス通気容器に移す +2 N-CH₃COOH 20 cc→CO₂ 通気 (40~50分間)+Ni (CH₃COO)₂ 溶液 (Ni として 5 mg/cc) 10 cc→10~15 分静置→濾過、

洗滌→2 N-NH₄OH で溶解 +NH₄-purpurate 0.25 g →0.01 M E. T. A. で滴定

試料中のエチルアルコールはエチルキサントゲン酸ニッケルとなると、その体積が可成り大となり沈澱の洗滌が困難となるため 50 mg 以下が適当である。酢酸で反応液のアルカリを中和する際には、液温の上昇をさけるため前述した如く予め冷水で冷却しておき除々に加える。炭酸ガス通気を終った液は洗液と共に 300 cc 容量のビーカーに移す。ニッケル溶液を加えて 10~15 分静置後容器全体を振盪すると橙黄色のキサントゲン酸ニッケルは凝集し濾過容易の沈澱となる。沈澱は濾過 (東洋濾紙 5B), 洗滌後 2 N アンモニア水に溶解, NH₄-purpurate を加えニッケルを E. T. A. で滴定する。本操作によって種々なるアルコール濃度の試料について実験を行い次式により 0.01 M E. T. A. 消費量よりエチルアルコール量を求めると第1表の如くであった。

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH mg} = 0.01 \text{ M E. T. A. cc 数} \times 0.921$$

第 1 表

C ₂ H ₅ OH 添加量 mg/5cc	0.01 M E. T. A. 消費量 cc	C ₂ H ₅ OH 測定値			
		(A)mg	%	(A×f)mg	%
49.3	39.53	36.4	73.8	49.9	101.2
49.3	39.19	36.1	73.2	49.5	100.4
49.3	39.03	35.9	72.8	49.2	99.8
49.3	38.21	35.2	71.4	48.2	97.8
49.3	38.83	35.8	72.6	49.0	99.4
22.3	17.65	16.3	73.1	22.3	100.0
22.3	17.24	15.9	71.3	21.8	97.8
22.3	17.68	16.3	73.1	22.3	100.0
22.3	18.04	16.6	74.4	22.7	101.8
11.8	9.51	8.76	74.2	12.0	101.7
11.8	9.14	8.42	71.4	11.5	97.5
11.8	9.52	8.77	74.3	12.0	101.7
11.8	9.19	8.46	71.6	11.6	98.3
		平均値=72.9		99.8	

5 cc 中エチルアルコール 49.3, 22.3 および 11.8 mg の試料について実験を行ったが、アルコール濃度が変化してもこのように稀い溶液では略一定と考えられる生成率を示した。13 回の測定による平均値は 72.9 %であった。従ってこの結果より $f = \frac{1}{0.729} = 1.37$ を係数として用い、

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH mg} = 0.01 \text{ M E. T. A. cc 数} \times 0.921 \times 1.37$$

によってエチルアルコール量を計算し、アルコール添加量に対する % を求めた結果、第1表最後の欄の値を得た。この結果より本方法は稀薄水溶液中のエチルアルコールの定量法として充分利用出来るものと考えられる。

本法を用いた場合に適当なアルコール濃度範囲は 10 ~ 50mg/5 cc で、精度は平均値 99.8 % に対して標準偏差 1.6 % であった。

V 共存物の影響

本定量法の応用として、アルコール飲料中のエチルアルコールを定量する場合に、試料中に共存すると考えられる数種の有機物の本定量法に対する影響について検討

した。

1. アミノ酸の影響

アルコール飲料中には種類によって種々のアミノ酸の含有が考えられるが、その一つとしてグリコールを用い、その共存の本定量に対する影響を検討した。既知濃度のエチルアルコール水溶液に種々量のグリコールを添加し、上述操作に従いアルコールを定量した結果が第2表である。

第2表 グリコールの影響

No.	C ₂ H ₅ OH 添加量 mg/5cc	H ₂ N-CH ₂ COOH 添加量 mg/5cc	0.01 M E. T. A. 消費量 cc	C ₂ H ₅ OH 測定値	
				mg/5cc	%
1	24.7	5.3	19.39	24.5	99.2
2	24.7	5.3	19.27	24.3	98.4
3	24.7	20.2	18.65	23.5	95.1
4	24.7	20.2	18.78	23.7	96.0
5	24.7	40.2	18.56	23.4	94.7
6	24.7	40.2	18.47	23.3	94.3
7	24.7	20.2	19.48	24.6	99.6
8	24.7	20.2	19.34	24.4	98.8
9	24.7	40.2	19.73	24.9	100.8
10	24.7	40.2	19.33	24.4	98.8

No. 1~2 の実験より知られるように、グリコール約5mg迄の共存では影響は見られず、実験操作中も外観上何等の差異も観察されなかった。しかしその共存量が増加するとともにNo. 3~6の実験に示されるように小さい値を与えた。この変化はアミノ酸中のカルボキシル基がアルカリを消費するためと考えられる。そこでアルカリ濃度を大とし80%溶液を用いて同じ試料について測定した結果、No. 7~10の如く良い結果を得た。従ってアミノ酸中のアミノ基はアルキルアミンの如くアルカリの存在で二硫化炭素と反応しニッケルを消費するようなことはなく、共存する場合はアルカリ濃度を大として測定すればその影響を避けうる事がわかった。

2. オキシ酸の影響

くえん酸、酒石酸等のオキシ酸がアルコール飲料の種類によって含有されることが多いので、一例として酒石酸を用い、オキシ酸の本定量法に対する影響を検討した。エチルアルコール22.3mg/5ccの試料に酒石酸19.9mgを共存させて測定した結果を第3表に示した。

No. 1~2の測定より65%苛性カリウム使用の場合は酒石酸約20mgの共存によって測定値は数%の減少を示した。この減少は酒石酸の酸性によるアルカリの消費によると考え、80%苛性カリウム溶液を用いたところ

第3表 酒石酸の影響

No.	C ₂ H ₅ OH 添加量 mg/5cc	酒石酸 添加量 mg/5cc	0.01 M E. T. A. 消費量 cc	C ₂ H ₅ OH 測定値	
				mg/5cc	%
1	22.3	19.9	16.76	21.2	95.1
2	22.3	19.9	16.95	21.4	96.0
3	22.3	19.9	17.64	22.3	100.0
4	22.3	19.9	17.39	22.0	98.7

No. 3~4に示すように誤差内の測定値を得た。これらの事実よりオキシ酸中のヒドロキシル基はアルコールの如くアルカリ性において二硫化炭素と反応し、ニッケルと不溶性の沈澱を作る化合物を生成することにより、過大の結果を与えることはないと考えられる。従ってオキシ酸の共存の場合は、予め中和しその酸性による影響をなくしておけば定量の妨害とはならない。

3. グルコースの影響

エチルアルコールと共に糖類が共存する場合を考え、グルコースを共存させてその影響を見た。その結果が第4表である。グルコースが共存するとアルコール単独の場合に比しわずかに褐色をおびてくる。これはセルロースが濃厚なアルカリと二硫化炭素の存在でセルロースキサンタン酸アルカリを生成するように、グルコースも一応反応することによると推定される。このものはその不安定性により次の中和及びチオ炭酸カリウムの分解除去操作で分解されると考えられるが、共存量の増加はキサンタン酸ニッケルの沈澱を粘性を帯びたものとし、沈澱をアンモニア水に溶解すると溶液は赤橙色をおびる。グルコース10mg/5cc以上の共存ではNH₄-purpurateの変色観察が困難となる。しかしこの着色物質は一夜の放置によって黄色となるので、No. 3~4の実験は一夜放置後滴定したものである。

第4表 グルコースの影響

No.	C ₂ H ₅ OH 添加量 mg/5cc	グルコー ズ添加量 mg/5cc	0.01 M E. T. A. 消費量 cc	C ₂ H ₅ OH 測定値	
				mg/5cc	%
1	24.7	6.7	19.73	24.9	100.8
2	24.7	6.7	19.53	24.6	99.6
3	24.7	13.4	19.85	25.0	101.2
4	24.7	13.4	19.90	2.51	101.6

第4表の結果から、グルコース共存量の増加は沈澱の充分な洗滌困難による過大の測定値を与える傾向を示し、また指示薬変色の観察を困難とするので10mg/5cc以上の共存は避けねばならない。従ってその共存量が多い場合は試料調製の際に、本定量法のアルコール最適濃度範囲内で出来るだけ稀釈してグルコース濃度を10mg/5cc以下としてアルコールを定量することが必要である。

4. メチルアルコールの影響

前述したように、種々のアルコールがアルカリ性で二硫化炭素と反応しキサンタン酸カリウムを生成する。従って他のアルコールが共存する場合には、その中の一種類のアルコールのみを定量することは困難である。しかしアルコール飲料に存在する場合があると考えられる他のアルコールとしては、極微量のメチルアルコール、その外フーゼル油成分である正プロピルアルコール、イソブチルアルコールおよびイソアミルアルコール等であるが、通常含量が少いのでその影響は無視出来ると考えられる。次に他のアルコールとして純粋のメチルアルコール稀薄水溶液について、エチルアルコールの場合と同一条件で操作を行い、次式によりメチルアルコール量を求めた結果は第5表の通りであった。

CH₃OH mg = 0.01 M E. T. A. cc 数 × 0.641

第5表 メチルアルコールの影響

No.	CH ₃ OH 添加量 mg/5cc	0.01M E. T. A. 消費量 cc	CH ₃ OH 測定値	
			mg/5cc	%
1	13.8	18.54	11.9	86.2
2	13.8	18.49	11.9	86.2
3	13.8	18.58	11.9	86.2
4	27.2	36.74	23.6	86.8
5	27.2	36.62	23.5	86.4
6	27.2	36.53	23.4	86.0

平均値 86.3

メチルアルコールの場合も副生チオ炭酸カリウムを除去した後、ニッケル溶液を添加するとエチルアルコールのときと同様凝結し易い橙黄色のメチルキサントゲン酸ニッケルの沈殿が得られた。またこのような稀薄水溶液ではメチルキサントゲン酸カリウムの生成率はアルコール濃度に変化しても略一定値を示し、平均値 86.3 % であった。従ってメチルアルコールの共存は測定値を過大とする。しかしこの生成率が一定であることを利用し $f = 1.16$ を用いて水溶液中のメチルアルコールの定量に本法を応用することが可能である。

VI 総 括

1. エチルアルコール水溶液と二硫化炭素および苛性カリウムとによるキサントゲン酸カリウム生成反応を吟味し、本反応を稀薄水溶液中のエチルアルコールの定量に充分利用出来ることを明らかにし、その最適条件を求めた。本定量法を用いる場合の適当なエチルアルコール濃度範囲は 10~50 mg/5cc で精度は平均値 99.8 % に對して標準偏差 1.6 % であった。

2. 本定量法をアルコール飲料中のエチルアルコール

の定量に應用する場合、試料中に共存すると考えられる数種の有機物の本法に対する影響について検討した。グリコール及び酒石酸が多量に存在するときは、苛性カリウム濃度を大とすることによりその影響を避けることが出来る。葡萄糖の共存量は 10 mg/5cc 以下であることが必要である。アルコール飲料中の他のアルコールの共存量は著しく微量でその影響は無視出来ると考えられるが、多量に共存するときは過大の結果を与える。

また本定量法はメチルアルコール稀薄水溶液中のメチルアルコールの定量に應用することが可能である。

終りに本研究に際し終始御指導を賜った加藤多喜雄教授に深謝する。

（昭和 28 年 10 月一部日本分析化学会第 2 年会講演）

文 献

- 1) Dubsky : *Jour. Prakt. Chem.*, **93**, 142 (1916); *ibid* : **103**, 109 (1921).
- 2) Willef F. Whitmore, Evegene Lieber : *I. E. C., Anal. Ed.*, **7**, 127 (1935).
- 3) Ragg : *Chem. Ztg.*, **32**, 630 (1908); Irvin S. Shupe : *J. Assoc. Official. Agr. Chem.*, **25**, 495 (1942); *C. A.*, **36**, 4670 (1942).
- 4) Tschugaeff : *Ber.*, **32**, 3332 (1899); H. Kimura : *Ber. deutsch. pharm. Ges.*, **19**, 369 (1909).
- 5) A. Weissberger : *Org. Solvent*. p. 140 (1935).
- 6) N. Hofman Bang, W. Szybalski : *Act. Chem. Scand.*, **3**, 926 (1949); *C. A.*, **44**, 3842 (1950).
- 7) E. W. Yeoman : *Journ. Chem. Soc.*, **119**, 38 (1921).

（住友金属鉱山(株)別子鉱業所*）（昭和 29 年 6 月 24 日受理）

金属ニッケル分析法の研究（第1～2報）

横 須 賀 繁

Studies on Analysis of Metallic Nickel. I~II.

SHIGERU YOKOSUKA

(Bessi Mine Office, Sumitomo Metal Mining Co. Ltd.)

I. Determination of Lead

Methods of quantitative estimation of a small amount of lead in nickel metal are investigated by use of polarographic method and by colorimetric method with dithizone. The minimum limit of estimation of lead in the presence of nickel by the direct polarographic method in 1M ammonium acetate is 0.005 %, and the estimation below this limit is made by polarography after concentration with hydrogen sulfide method. In dithizone method, the conditions of extraction and the effects of the presence of other elements are investigated and a rapid method of analysis which could be applied for a direct extraction of 1 g sample in the presence of nickel is established. The minimum limit of quantitative estimation by colorimetric method is 0.0002 %, and it required for 1 hour for metal sample or 20 minutes in case of solution. The accuracy for estimation of 30~50 γ of lead can be retained within ± 3.3% error and the method is found to be suitable for industrial analysis.