マイクロポンベによる有機元素分析 (II)

異種ハロゲンを含む有機化合物中の沃素のセミクロ分離定量

近 藤 朝 士*

異種ハロゲンの分離定量法を確立することは、有機ハロゲン元素分析の一課題であるが、その第一段階として塩素または臭素と共存する沃素をセミクロススケールで選択的に直接定量する方法を考案した。(1)試料の分解はマイクロポンベ・過酸化ソーダ法をもちいるが、これに若干の改良を加えて分解を完全にした。(2)分解内容物を水で溶かし出したとき、液中に存在する過酸化水素は白金箔を入れて煮沸することにより分解除去する。(3)液性を中性にしたのち液中の固形不純物は濾過により除く。(4)かくして製した試料液に濃塩酸を加えて pH を 1 以下にたもち、塩化パラジウム溶液とヒドラジン液を加えて析出した沈澱を一日後に濾集、乾燥、秤量する。生成する沃化パラジウムの沈澱量が 7 mg 以上になるように、試料は 8~25 mg を秤取する。誤差は理論値に対して $\pm 0.3\%$ の範囲である。

1 緒 言

一つの有機化合物が、沃素と同時に塩素あるいは臭素を含有している例は、写真色素・農薬・医薬品などの合成中間体としてしばしば見うける。かかる物質を確認する方法としては、ハロゲン元素の分離定量を行わねばならないが、簡便な方法がないために事実上行われておらず、大抵の場合他の元素、たとえば炭素・窒素・硫黄などの分析結果から推定確認していることが多い。したがって簡便でしかも信頼しうる、異種ハロゲンの分離定量法を確立することは有機合成化学上要望されていることである。

異種ハロゲンの分離微量定量法としては文献にも², 3の記載があるが、これらはまず試料中の総ハロゲンを銀塩として定量してから、つぎにこの銀塩をシアン化カリウムで処理する方法¹⁾, 沃化アンモニウムと加熱する方法²⁾, 重クロム酸・硫酸で処理する方法³⁾などで、いずれも定量法が二段階に別れており、また間接的に算出する方法であって、操作法も煩雑であり熟練を必要とするものである。

著者は塩化パラジウムが塩酸酸性溶液中で、3種のハロゲンのうち、沃素とのみ不溶性の沈澱をつくる特性を利用し、異種ハロゲンを含む有機化合物中の沃素だけを直接に分離定量する方法を見出し、またセミクロ化に成功したのでここに報告する。

すなわち、第1報と同様に試料の分解はマイクロポンベ・過酸化ソーダ法を用いて行い、試料液中の過酸化水素は白金で接触分解させて除去し、不純物を濾過除去したのち、塩酸酸性にして塩化パラジウムおよびヒドラジンを

加えて、析出する沃化パラジウム沈澱を濾し集めて乾燥秤量する方法である。本法により塩素または臭素が共存していてもなら妨害されることなく、選択的に沃素のみを定量することができる。

2 予備実験と考察

(1) 試料を分解するときに試料と過酸化ソーダとを混合する方法は、よく振って両者を混ぜる方法⁴⁾だけでは不充分である。とくに比重の軽い試料の場合は過酸化ソーダの表面に層をなして試料が浮いていることがあるので、試料と過酸化ソーダを白金線でかき廻して混合しさらにその上面に過酸化ソーダを入れ足して、ガラス棒で全体を底の方へよく押し固める方法をとった。

(2) 硝酸パラジウムは Br^- と沈澱をつくるがあるので、硝酸カリウムとブドウ糖を入れるのを省いたが上記の方法により過酸化ソーダだけで定量的に分解することができた。またポンベの加熱時間はその壁の厚さなど構造により鉛のバックリングをとかさない範囲で、1~3分の間で加減するようにする。

(3) 試料分解後、試料水溶液中で沃素は沃素酸の形になっているゆえ、これを還元するために約5倍量のヒドラジンを加える。このため試料液中の過酸化水素はあらかじめ白金箔を入れて、軽く沸騰させて分解除去しなければならない⁵⁾。

(4) 塩化パラジウム溶液は熱または還元性物質の存在で直ちにパラジウム金属の沈澱が生成するような不安定なものであるが、濃塩酸を加えて pH を 1 以下に保つと、少量のヒドラジンが存在していても安全である。

(5) 塩酸酸性にした試料液中には相当量の食塩が生成しているが、沃化パラジウムはとくに濃い食塩水にはい

* 東京工業大学有機化学教室：目黒区大岡山

くぶん溶けるので、なるべく使用する過酸化ソーダの量を制限し、全量 1g 以下にした。なおこの量は便宜のため、目分量で内容 1.5 cc のマイクロポンベの半分よりも少なめに用いるようにするとよい。また塩化パラジウムを加える直前の試料液の全量は約 50 cc になるようにしておく。

(6) 試料秤取量が 20 mg 以上になると試料によっては分解後、水に溶かし出したとき相当量の炭素粒が液中に浮遊していることがあるゆえ、吸引濾過のときに濾紙を二枚重ねて使用し炭素粒が濾液の方に移行しないよう充分気をつけねばならない。

(7) 沃化パラジウムは、沈澱生成を完全にするために、また濾過しやすい状態に凝固させるために、1~2 日間放置しておく必要がある。

(8) ミクロ化 (試料として 5 mg 前後使用) の試みとして、約 70 回分析の結果はいずれも沃素値が理論値よりも 1~4 % 負に出た。これは生成する沃化パラジウム沈澱の食塩水に対する溶解度によるものと思われるので、定量法をミクロ化するためには、使用する試薬の量をもっと少量に抑えられるよう、さらに吟味しなければならないと思われる。以上の理由から沃化パラジウム沈澱の量が 7 mg 以上になるように、沃素含量により試料秤取量を 9~25 mg にした。50 回の分析結果はいずれも満足すべきものであった。

(9) 本法による沃素の分析値は、総体的にみて理論値よりも 0.3 % 低く出ているものがもっとも多かったが、分析誤差は $\pm 0.3\%$ の範囲に入るものと思われる。本法によりまず沃素を定量し、つぎに総ハロゲンを銀塩として定量し、両者より共存する他のハロゲンの含有量を算出することができる。

3 試 薬

3.1 塩化パラジウム溶液

市販の最純品の塩化パラジウム 1g を 15 cc の蒸留水に溶かして、さらに 15 cc の濃塩酸を加える。この溶液は 1 cc 中に 30 mg のパラジウムを含有する。

3.2 ヒドラジン液

80 % ヒドラジンヒドラートを蒸留水で稀釈し、1 cc 中純 $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$ が 100 mg 含有されているようにする。

4 操 作 法

4.1 分 解

マイクロポンベの底に試料 8~25 mg を秤取し、これに 0.7 g の過酸化ソーダを加えて、1.5 cm 長さの白金線 (ピンセットで持つ) でよくかきまわして両者を混合し、

白金線は中に入れたまま、さらに過酸化ソーダを 2~3 mm 層入れ足して、ガラス太棒で上から底の方へよく押し固める。蓋をしてクランプを締め、マイクロバーナーの強い火 (長さ 5~6 cm) の先端でポンベの底端を 1~3 分加熱する。

4.2 試料液調製

ポンベが冷えたのち、スポイトを用い蒸留水 20 cc で蓋の内側を洗い、洗液を内容 80 cc のビーカーにうつける。ポンベの外側は蒸留水でよく洗いポンベをビーカーのなかに入れて時計皿で蓋をし、かるく振りながら内容物を溶かし出す。このとき発熱して液が飛散することがあるから注意を要する。すっかり溶け出て液温が常温になったらポンベをビーカーから引き上げて内側を 3 % 塩酸で 2 回洗い、さらに全体を 15 cc の蒸留水でよく洗う。洗液を加えてビーカーの液量はおよそ 40 cc になっている。このなかに白金箔を入れ時計皿で蓋をして、熱鉄板上にのせて 15 分間加熱しかるく沸騰させると液中の過酸化沃素は完全に分解する。加熱の初期液中にさかんに酸素の気泡が発生するのが見られる。つぎにビーカーを外側から氷水で冷やしなが、フェノールフタレインを指示薬として濃塩酸で中和する。フェノールフタレインの色が消えたら濃塩酸を 1~2 滴過剰に加える。試料液中に浮遊している炭素粒その他の固形不純物はかるく吸引濾過することによって除去するが、念のため濾紙は二枚重ねて使用し、濾しおわったら各回約 4 cc の蒸留水を使用して、ビーカーの内壁および濾斗を完全に洗滌する。これを 4 回くりかえす。試料液は洗液を加えて全量約 50~60 cc になっている。また試料液はたいいていの場合無色透明であるが微黄色に着色していることもある。べつにさしつかえはない。

4.3 沈澱の生成と濾集および秤量

試料液の入っているビーカーを外側から氷水で冷やしなが、これに濃塩酸 6 cc、塩化パラジウム溶液 0.8 cc を加え、よく混和したのち、ヒドラジン液 0.5~1.0 cc を加える。ただちに黒色の沃化パラジウム沈澱が生成しはじめる。覆いをしてビーカーを 50~70 °C の温浴中に 20~30 分間入れて外側より温めてから室温に放置する。1~2 日後に沈澱は生成が完了し、また濾過しやすい状態に凝固してビーカーの底部に沈積している。沈澱の濾集はプレグルの装置を使用するが、フィルターは市販の 4 号ガラスフィルターを用いフィルターの濾過面はあらかじめ、べつに製した沃化パラジウム沈澱を流して目をつめておき、かなり強く吸引して液の通過量が 1 秒間に 1~3 滴程度で落ちるように調節しておく。このフィルターを 3 % 塩酸および蒸留水を通して洗滌し、吸引しな

から 100°C の乾燥ブロックに入れて 10 分間乾燥, ブロックよりはずしてなお 4~5 分間吸引したままで常温にまで冷やす。鹿皮でフィルターをふき, 10~15 分後にタラを合わせ秤量する。つぎにいいよこのフィルターに沈澱を濾集するが, サイフォンは用いずに, ガラス棒を伝わせて液を流し入れてビーカー中の沈澱を濾し集める。沈澱の性質はハロゲン銀と硫酸バリウムを合わせたような性状であってとくに処理ににくいということはない。壁についている沈澱もよくかき落して集める。ふたたび上記の条件で沈澱を洗滌, 乾燥, 秤量し, 沈澱量より沃素含量を計算する。log Factor は 84868 である。

通りの悪くなったフィルターは, 沃化パラジウムをかき出して濃アンモニア水を通して洗い, さらに王水を通すようにする。フィルターは 3~4 回連続使用できる。

分析所要時間は, 試料液調製までに 40~50 分, 沈澱濾集に 40~70 分を要する。分析例を Tab. 1 に示す。

終りに終始御鞭撻を戴いた星野・大田両先生に感謝するとともに, 試料の便宜を賜った富士写真フィルム研究所有機室の方々に謝意を表します。なお本研究は文部省科学研究助成補助金による。(昭和 31, 11, 12. 元素分析懇談会第 11 回講演)

文 献

- 1) 三井哲夫: “有機化学の進歩”, 10 集, 67 (1956).
- 2) 坂本秀策: “最近の元素分析法”, 166 (1955).
- 3) 野村 博, 村井淳吉: 日化, **44**, 1027 (1923).
- 4) Elek, Hill: *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2550 (1933).
- 5) 近藤朝士: 本誌, **6**, 174 (1957).

☆

Tab. 1

Substance	Sample (mg)	PdI ₂ (mg)	I (%)	
			found	calcd
Iodoform	9.755	13.330	96.45	96.69
	9.935	13.570	96.40	
	13.145	18.050	96.68	
	15.630	21.330	96.32	
KIO ₃ (+ Sugar)	15.640	13.100	59.12	59.31
	31.625	26.400	58.92	
3-Phenyl-4-iodo-sydnon (C ₈ H ₅ N ₂ O ₂ I)	15.440	9.610	43.92	44.06
	18.235	11.280	43.66	
	16.425	10.180	43.74	
α -Acetobromo-D-glucose-6-iodohydrin (C ₁₂ H ₁₆ O ₇ IBr)	24.770	9.300	26.50	26.49
	24.000	9.110	26.49	
	20.095	7.600	26.69	
	20.320	7.520	26.12	
C ₂₃ H ₂₂ N ₂ S ₂ I ₂ C	17.855	6.620	26.17	
	19.975	6.490	22.93	22.95
	20.895	6.810	22.89	
C ₂₃ H ₂₂ N ₂ S ₂ I ₂ Br	28.410	9.260	23.01	
	22.570	6.730	21.05	21.24
	26.820	7.950	20.92	

Organic elemental analysis using microbomb.
II. Separation and semimicro determination of iodine in organic compounds containing other halogens. Asaji KONDO (Laboratory of Organic Chemistry, Tokyo Institute of Technology)

A method of selective separation and determination of iodine on a semimicro scale in organic compounds containing chlorine or bromine has been established. The decomposition of the sample was effected by the use of sodium peroxide and a microbomb. Some improvements were made in the mixing of the sample and the sodium peroxide. The product of decomposition was dissolved in water, the hydrogen peroxide was driven off by gentle boiling with platinum foil, and the solid impurities were filtered off. The pH of the filtrate was then adjusted to below 1 with conc HCl. PdCl₂ and hydrazine were added, and the precipitate of PdI₂ was let stand for 1 day, then filtered, washed, and dried. The errors were less than 0.3%.

(Received October 24, 1956)