ナトリウムアミド溶融法による有機物 および無機物中の炭素の検出*

百瀬 勉，上田 陽，向井 良子**

ナトリウムアミドはほとんどすべての種類の有機化合物および無機化合物中の炭素と反応してシアン化ナトリウムを生ずる。したがってシアンイオンをベルリン青として検出し、微量の炭素の検出が可能である。

この検出法を確実にこなうためには検体にナトリウムアミドのほかに塩化ナトリウムと亜鉛末を添加して加熱する必要がある。これら添加物によりシアン化ナトリウムが加熱により分解し、また炭素が炭酸ガスとして逃去することが防げる。この方法による確認限度は炭素として 35~75 γ であった。

この検出法における障害物を検討した結果、イオウを含む化合物は 50 倍まで、他の多くの化合物は数百倍まで共存しても障害しなかった。

有機物または無機物中の炭素の検出には、これを燃焼してタールの生成により、または炭酸ガスにより確認する方法が試みられたが、前者はタールの生成なしに燃焼する有機物の場合には適応できず、後者は空気中の炭酸ガスを完全に除去しておく必要がある。したがってこれ程鋭敏でないが、有機物を三酸化モリブデンとともに灰化して生ずるモリブデン青による方法¹⁾、ヒ酸銀と加熱して生ずる銀による方法²⁾、およびヨウ素酸カリウムと加熱して生ずるヨウ化カリウムが過剰のヨウ素酸カリウムと作用して生ずるヨウ素により確認する方法³⁾などが用いられる。これらはいずれも炭素の還元力を利用したものであるから酸化されやすい物質はこれらの反応を障害する。このほか炭素をマグネシウム末と加熱してカーバイドとし、これを水で分解して生ずるアセチレン誘導体を Cu (I) で呈色させる方法⁴⁾もあるが、これはガラスからのケイ素化合物を、さらに S, P, As などを含む場合には、生成したそれらの水素化合物を除去しなければならない。

著者らは J. B. Niederl, J. A. Sozzi の報じている⁵⁾硫酸アンモニウム共存のもとにおこなうナトリウム溶融法を追試して一般性がないことを認め、これに代りナトリウムアミドを使用した方がよいことに気づき、系統的に実験を試みたとところ好結果を得た。ナトリウムアミドは融点約 210°C で反応性に富み、かつナトリウ

ムほどの危険性もなくまた硫酸アンモニウムなどの窒素化合物を加える必要がない。

本反応は硬質マイクロ試験管中で炭素化合物をナトリウムアミドと加熱溶融し、冷後水を加えてろ過し、ろ液についてシアンイオンの確認をベルリン青によっておこなうのである。微量シアンイオンの検出法には Cu-ベンジジン法またはジフェニルカルバジド-Hg 法⁶⁾があるが、これらは鋭敏に過ぎて、ナトリウムアミド中に微量含まれる炭酸塩が陽性に出る危険があり、本反応にはベルリン青が適当である。

1 実験の部

1.1 試薬

10%塩酸：試薬一級塩酸を用いて調製した。

2%第一鉄試液：試薬特級硫酸第一鉄アンモニウム 200 mg を蒸留水 10 cc に溶かした。

0.2% 第二鉄試液：試薬一級塩化第二鉄 200 mg に 10 % 塩酸 1 滴および蒸留水を加えて 100 cc とした。

1.2 炭素の検出

マイクロ試験管 (1 cm×6 cm) に検体、塩化ナトリウム 約 20 mg、亜鉛末*** 約 40 mg を入れてよく混和し、ナトリウムアミドの結晶の透明な部分****をとり、こまかく砕いてミクロスパーテルで半匙分 (約 3 mg) をを加え

*** 亜鉛末は希塩酸で処理し、水洗後乾燥したものを用了。

**** 白い部分は炭酸塩になっているおそれがあり本反応を陽性にする可能性がある。

* 有機分析 (第 21 報)、本報は *Chem. Pharm. Bull.*, 6, 322 (1958) に速報した。第 20 報: *Talanta*, in press (1959)。

** 九州大学医学部薬学科：福岡市堅粕

てよく混和し, 初め徐々に次第に強く加熱し赤熱するに到らしめる. 冷後蒸留水 5 滴を加えてかきまぜてろ過し沈殿を蒸留水 3 滴で洗浄する. ロ液に第一鉄試液 1 滴を加えて温め, 冷後 10% 塩酸 2 滴を加えて酸性とし, 第二鉄試液 1 滴を加える. 濃青色を呈すれば陽性である. 同時に検体を加えずに空試験を行なう. 本法で各試料の塩化ナトリウム倍散を用いて確認限度を調べた結果は Table I のとおりである.

Table I Limit of detection of carbon in

Resorcinol	50 γ	Carbon	75 γ
Acetanilide	35.5	Anthraquinone	40
Glucose	40	Potassium bicarbonate	40

2 結果と考察

本法は試料に塩化ナトリウムと亜鉛末を添加してナトリウムアミドと加熱したが, 炭素化合物とナトリウムアミドのみを加熱してもおこなうことができる. しかしこの場合には加熱温度が問題となる. すなわち, (a) できたシアン化ナトリウムが加熱によって分解するおそれのあることと, (b) 炭素がナトリウムアミドと反応する前に炭酸ガスとなって逃げるおそれがある. (a) はシアンイオン 100 γ に相当するシアン化ナトリウムを直接加熱したもの, 塩化ナトリウムを加えて加熱したもの, および塩化ナトリウムと亜鉛末を加えて加熱したものについてベルリン青反応を試みたところ, 塩化ナトリウム 20 mg 以上, または塩化ナトリウムと亜鉛末を加えたものではあまり影響なく, 直接加熱したものはほとんど陰性であることからわかる. また (b) は炭素 100 γ に相当する無水炭酸ナトリウムをとり単独に, 塩化ナトリウムを加えて, および亜鉛末を加えておのおの加熱したのちベルリン青反応を試みたところ, 亜鉛末を加えた場合に明らかに陽性であり他は不明確であったことからわかる. したがって反応条件として, 塩化ナトリウム 20 mg, 亜鉛末 40 mg を共存させておこなうことにした. なお炭素が比較的多量存在する時はこれらの心配は少なく, 加熱しすぎないように注意すれば炭酸塩を少量含むナトリウムアミドを用いても塩化ナトリウムを加えて, あるいは直接に検出をおこなうことができる.

塩化ナトリウムで希釈する方法を用いて各種の有機物について検討した結果は Table II のとおりでほとんどすべての種類の有機化合物中の炭素がこの方法で検出される.

本反応の共存物質による影響を レゾルシン 300 γ (炭

素として 200 γ) を用いて試みた結果は Table III に示すとおりで, アルカリ金属塩の場合たとえば塩化ナトリウムでは炭素の 5000 倍共存しても影響なく, 還元性金属たとえば亜鉛末では 5000 倍共存しても何ら影響は認められない. 金属酸化物の場合は 100 倍までは影響ないが, それ以上では障害する. また 25 倍以上で障害する重クロム酸カリウムの場合でも亜鉛末を 100 mg に増すと, 200 倍まで影響を示さなかった.

なお無機炭酸塩は有機物中の炭素と同様に反応するから, この種の塩の共存が予測される場合には, あらかじめ塩酸性で加熱して追い出してのち蒸発乾固しておこなえば障害を避けることができる.

イオウおよびイオウ化合物についても同様に影響を検討したところ, 50 倍までは影響を認められなかったが 50 倍以上では障害する. しかし塩化ナトリウム 100 mg, 亜鉛末 200 mg 共存のもとでおこなえばイオウは 200 倍

Table II Tested substances which gave positive results

Hydrocarbons and derivs.	Chloroform, iodoform, xylene, naphthalene, tetraline, trichloride
Alcohols	Methyl alcohol, ethyl alcohol, <i>tert</i> -butyl alcohol, allyl alcohol, cyclohexanol, ethylene glycol, glycerol, cholesterol, ethylene chlorohydrin
Phenols	α -Naphthol, resorcinol, thymol, guaiacol
Aldehydes	Acetaldehyde, heptyl aldehyde, paraldehyde, vanillin
Ketones	Acetone, <i>p</i> -methyl acetophenone, benzophenone, camphor
Carboxylic acids and derivs.	Acetic acid, oxalic acid, monochloroacetic acid, benzoic acid, acetanilide, ethyl aminobenzoate
N-Compounds	Bromvaleryl urea, dulcin, β -nitroso- α -naphthol, carbazol, glutamic acid
S-Compounds	Sulfanilic acid, sulfonal, sulfathiazol, dithizone
Sugars	Xylose, glucose

Table III 300 γ of resorcinol gave positive results in the presence of

Alkali salts	NaCl	1000 mg	KCl	500 mg
Metals	Zn	"	Fe	200
	Mg	100		
Metallic oxides	PbO	60	HgO	20
	Cr ₂ O ₃	20	As ₂ O ₃	"
	Bi ₂ O ₃	"	Sb ₂ O ₃	"
	Al ₂ O ₃	"	K ₂ Cr ₂ O ₇	5
	KClO ₃	10		
Sulfur compounds	S	"	Na ₂ SO ₄	10
	NaHSO ₃	"	Na ₂ S ₂ O ₃	"
	Na ₂ SO ₃	"	CuSO ₄	20
	BaSO ₄	20		

まで、亜硫酸水素ナトリウムは 300 倍まで障害しない。
また塩化ナトリウム 100 mg, 亜鉛末 500 mg の共存下
ではイオウが 300 倍共存しても影響はなかったが, 500
倍では激しく発火した。なおイオウの場合は普通の条件
で 100 倍共存してもロダン鉄反応は陽性である。

文 献

- 1) F. Feigl: "*Spot Tests in organic Analysis*",
73 (1956), (Elsevier Publ. Co., Amsterdam).
- 2) F. Feigl: *ibid.*, 74 (1956).
- 3) F. Feigl: *ibid.*, 75 (1956).
- 4) M. Jureček, M. Nepřas: *Mikrochim. Acta.*,
1088, 1762 (1956).
- 5) J. B. Niederl, J. A. Sozzi: *Mikrochim. Acta.*,
496~500 (1957), C. A., 50, 14446 (1956), C.
A., 51, 17590 (1957).
- 6) 田中善正, 山本セツ: 日本薬学会九州支部第 4 回
総会発表 (1958).

☆

Detection of carbon in organic and inorganic compounds by ignition with sodium amide.
Tsutomu MOMOSE, Yo UEDA, and Yoshiko MUKAI
(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, Uni-
versity of Kyushu)

Sodium amide reacts with various organic and inorganic compounds by heating and gives sodium cyanide. Therefore, detection of carbon is possible by the detection of cyanide ion as Prussian blue. In this reaction, the heating is made under a definite condition with the addition of sodium chloride and zinc dust in order not to lose sodium cyanide once formed and to give the limit of detection of 40~75% of carbon. The limit of detection of several representative compounds is shown in Table I; various compounds which showed positive reaction are indicated in Table II; and the effect of coexisting substances is given in Table III.
(Received Oct. 5, 1959)

クルクミンによる微量ホウ素の比色定量方法の検討

—— 金属ウラン中の微量ホウ素の比色定量法 ——

吉森 孝良*, 武内 次夫**

クルクミンによる微量ホウ素の比色定量法として, 従来発表された各種の発色方法を比較検討した。
1 γ 以下のホウ素の定量法として Luke が提案した方法は, さらにくわしく検討した結果, アルカリ塩と水の影響がはなはだ大きいことがわかった。また Silverman らの方法においては, ホウ素量 1 γ 以下の場合についてあまり検討されていないようであったので, このような場合に適するように二, 三の点を改良した。またこの他の方法では結果は思わしくなかった。これらの結果を金属ウラン中のホウ素の定量に応用した。すなわち金属ウランを陽イオン交換樹脂で除き, 通過液中のホウ素を比色定量して Silverman らの方法の改良法によってほぼ満足な結果を得た。

原子が関係あるいは電子機器関係の各種材料において, 1 ppm 以下の微量ホウ素の存在が性能に大きく影響するので, その定量は最近特に重要視されてきている。

従来使用されたホウ素の定量用試薬のうち, この程度のホウ素量の試料に対しては, クルクミンによる比色法がもっとも多いようである^{1)~7), 9)}。この試薬は感度がよく, また濃硫酸を使用しないという点が好まれているものと思われるが, ホウ酸を発色させる場合の各種の条件, すなわち, 試薬溶液のつくり方, 加えるシュウ酸および塩酸の量と濃度, ならびにそれらの溶液の溶媒, などの条件がはなはだまちまちであり, 結果もかなり異なっ

ているようである。著者らは, 各種の発色方法を比較検討して, 0.0~1 ppm 程度のホウ素を含む試料に対してもっとも適当と思われる方法を定め, つぎにその結果をイオン交換樹脂分離法と併用して, 金属ウラン中のホウ素の定量に応用して一応の結果を得た。

1 装置ならびに試薬

1.1 装 置

発色に使用した白金製蒸発皿は, 直径 6 cm, 高さ 3 cm, 容量約 60 ml のもので, その加温用恒温湯浴は, 全実験を通じて $55 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保った。乾燥のための空気の送入は小型ブロワーをもちい, 硫酸 (90~95%) およびシリカゲルを通して乾かし, 毎分 4.0~4.2 l の速

* 岐阜大学工学部: 岐阜県稲葉郡那加町

** 名古屋大学工学部: 名古屋市千種区不老町