平井通博, 川本長治: Zimmermann 法に依る窒素の微量分析法

Michihiro Hirai and Nagaharu Kawamoto: Micro-determination of Nitrogen by the Zimmermann's Method.

(Takamine Research Laboratory, Sankyo Co. Ltd.*)

1943 年 Zimmermann¹⁾ は Pregl の Micro-Dumas 法²⁾ を改良して獨得の装置並びに燃焼法を考案し、燃焼並びに氣流速度の調節を極めて容易にした所謂 Zimmermann 法を発表している。即ち Zimmermann は兩側を閉鎖した状態の燃焼管中で物質を焼き、燃焼により増加するガスを一旦燃焼管と炭酸ガス発生器の間の水銀により遮断された 1 種のガスメーター中に導き、燃焼終了後ガスをアゾトメーター内に速い速度で駆逐している。又 Pregl 法に於けるアゾトメーターの調速栓を廃し、これに代り、追焼き以後の速度調節は燃焼管と炭酸ガス発生器との間の予め調整された活栓で行っている。

1949 年 Bussmann³⁾ は上記 Zimmermann 法が屢々装置中、接続個所の不緊密等に基因して誤差の生じ易いことを指摘して、燃焼管の接続個所に磨り合せ方式を採用している。又調速栓の位置を燃焼管とアゾトメーターの間に戻し、之を燃焼に先だつて調整して置き、アゾトメーターの閉塞はピルネを上げることによつてその目的を達している。

我々は獨自のガスメーターを用い、更に出来るだけ従來の装置を活用することに勉めて Zimmermann 法を追試し、良好な結果 (Table I 参照) を得たので以下に述べる。

装 置 炭酸ガス発生装置: Zimmermann 及び Bussmann は炭酸ガス源としてドライアイスを使用しているが水銀安全弁⁴⁾ の入手困難な理由により我々は Pregl 法のキップ装置を使用した。

ガスメーター: (Fig. 1 参照) 円筒部をクランメルで支える。e と水銀溜めとをゴム管で連結し水銀を満す。

Fig. 1

* Shinagawa-ku, Tokyo.

1) W. Zimmermann: Mikrochemie **31**, 42~57(1943).

2) 落合, 津田: 有機微量小量分析法 **79** (1942) 3) G. Bussmann: Helv. Chim. Acta **32**, 995 (1949).

4) E. B. Hershberg and Gertrude W. Wellwood: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **9** (303) 1937.

(水銀量はガスマーターに全満の上、更に水銀溜め球部に $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{3}$ の高さに成る程度がよい)。

漏斗：足の長さ 18 cm のものを使用す。固定炉：電気炉 (長さ 18 cm) を用い約 700° に加熱する。可動炉：電気炉 (長さ 6 cm) を用い約 800° に加熱する。燃焼管、調速栓、アゾトメーターは Pregl 法と全く同様である。

操作法 Pregl 法に従つて燃焼管を充填する。検体及び粉末酸化銅を充填する際に足の長い漏斗を使用することにより管の上部に検体を附着させることがない。

全装置を緊密に連結* した後燃焼管内の空気を炭酸ガスで完全に置換してミクロブラーゼンを確認する。此の場合ガスマーターの活栓 d は閉めたままとする。

活栓 c を閉ぢアゾトメーターの調速栓を全開して両電気炉にスイッチを入れる。(可動炉の焼初めの位置は管口と検体の中間とする) 熱膨脹によりアゾトメーター中に排出されるガスがミクロブラーゼンであることを再び確認した後一旦ビルネを上げてアゾトメーター内のガスを放棄し、ビルネを台上に置き調速栓を閉ぢる**。ガスマーターの活栓 d を開く。可動炉を左方へ移動し固定炉までを約 10 分間で焼く。(此の時検体の燃焼により増量したガスはガスマーターの水銀を押下げる)。可動炉が固定炉まで進んだ時調速栓を開き気泡の速度を 1 秒 3~5 泡に調節しつつガスマーター中の内容を駆逐する。同時に可動爐を管の右端まで戻し約 5 分間で追焼きを完了する。ガスマーターの水銀面が元の位置に復した時活栓 d を閉鎖する。

両電気爐のスイッチを切り、活栓 c を開け調速栓を加減して 1 秒 5~10 泡の早さに気泡を調節して、ミクロブラーゼンを得るまで炭酸ガスを通ずる。

以下の操作法は Pregl 法と全く同様であるから省略する。

結 論 ガスマーターの使用により Pregl 法で最も困難とされた燃焼速度の調節が不要となり、分析者の精神的負担が軽減され且つ速度調節が比較的容易である、上気泡の速度が早いため、分析時間も短縮される等の特徴を有する、

終りに本法の実施に当り御指導を賜つた津田先生、有力な御助言を頂いた畏友阪本博士に深く謝意を表し、併せて機会並びに御鞭撻を賜つた松居部長に謝意を表する。

Table I Determination of Nitrogen

Sample	Sample mg	N cc.	P. mm	T. °C	Found N %	Calcd. N %	Error %
Acetanilide	1.144	0.102	769.3	20.0	10.51	10.36	+0.15
	2.095	0.178	769.6	18.9	10.06	"	-0.30
	3.316	0.291	765.2	20.4	10.28	"	-0.08
	4.024	0.347	767.7	22.1	10.08	"	-0.28
	5.426	0.468	767.5	22.1	10.07	"	-0.29
Picric acid	1.001	0.164	760.2	25.2	18.76	18.34	+0.42
	1.382	0.223	763.0	24.1	18.61	"	+0.27
	2.786	0.442	754.3	18.4	18.45	"	+0.11
	2.863	0.460	753.7	20.0	18.69	"	+0.35
Theobromine	1.052	0.290	761.7	28.7	31.26	31.11	0.15
	1.140	0.305	764.0	23.5	30.96	"	-0.15
	1.563	0.413	756.3	18.5	30.86	"	-0.25
<i>p</i> -Nitro- <i>o</i> -chlorophenol	3.044	0.227	765.0	26.6	8.55	8.07	+0.48
	4.113	0.296	764.4	28.4	8.20	"	+0.13
Dimethylaminobenzaldehyde	2.952	0.241	761.5	20.8	9.50	9.39	+0.11
	2.965	0.233	760.7	25.0	9.01	"	-0.38
Nicotinic amide	1.274	0.270	760.6	30.5	23.85	23.73	+0.13
Sulfathiazol	3.638	0.511	774.2	20.2	16.66	16.47	+0.19
Hydrazine sulfate	4.340	0.833	764.4	29.0	21.82	21.54	+0.28

(Received July 19, 1951)

* ゴム栓に毎回グリセリン少量を塗布して極めて良い結果を得ている。

** 調速栓を予め調整して置く Bussmann の方法は燃焼管内の圧が一定しないため反つて不便なことがある。