266. 深間内久雄, 高田美恵子: 第一銅塩による沃化物と塩化物の分析的分離について

Hisao Fukamauchi and Mieko Takada: Analytical Separation of Iodide and Chloride by means of their Cuprous Salts.

(Women's Department, Tokyo College of Pharmacy*)

沃素イオンと塩素イオンを分離するには銀塩をアンモニアで処理するのが常法であるが、これによると分離後に各銀塩を別々に分解して夫々のイオンを分析することが必要である。著者等は両イオンの分離を多少なりとも簡易化する為に、第一銅塩の溶解度の差を利用する分離法を検討した。もしこれによる分離法が定量的に行われるならば、両者の共存する場合の各イオンの定性分析が銀塩を経る方法に比較して少ない手数で済むばかりでなく、塩化物の共存における沃化物の定量、或いは沃素及び塩素を分子中に有する有機物中の各元素の定量等に応用することができるものと考えられる。

塩化第一銅及び沃化第一銅の溶解積はそれぞれ、 $L_{CuCl}=1.02 \cdot 10^{-6}$ (18°)¹⁾, $L_{CuI}=5.06 \cdot 10^{-12}$ (18°)²⁾ であつて、この二つの溶解積値の関係はあたかも塩化銀と沃化銀との関係に似ているから、分別沈澱ができる筈である。既に Sarphati³⁾ 及び Mohr⁴⁾ は、塩化第一銅溶液を沃化物溶液に加えると沃化第一銅を沈澱することを報告している。更に塩化第一銅は過剰の塩素イオンの存在において錯イオンの生成により、著しくその溶解度を増す。Brønsted⁵⁾ によれば、22° において KCl-CuCl 混合溶液の 100 g 中に KCl 3.89 g の時は CuCl の溶解度は 0.115 g であるが、KCl 25.24 g のときは CuCl の溶解度 21.47 g である。また 26.5° で水 100 g に対する CuCl の溶解度 1.55 g であるが、NaCl 44.14 g が溶存すると CuCl の溶解度は 57.21 g に達する。沃化第一銅も過剰の沃素イオンの存在では錯イオン生成により溶解度を増すが、沃化第一銅の溶解積が小なるため、過剰の第二銅イオン及び還元剤の存在においては沈澱生成は定量的であつて、母液中から沃素イオンを検出することはできない。

以上の如く第一銅塩による沃素イオンと塩素イオンの分離は理論上可能であると考えられるが、沃化第一銅の析出した母液中に塩素イオンが果して定量的に残るか否かを実験によつて検討した(なお沃化第一銅沈澱に関する定量的考察については別に報告する)。沈澱試薬は、硫酸酸性の硫酸銅-亜硫酸ソーダ混合溶液である。Rosenheim, Steinhäuser⁶⁾ によれば、第二銅塩と亜硫酸アルカリとの溶液中において、銅は亜硫酸第一銅錯イオン $[CuSO_3]^-$ として存在する。錯解離による第一銅イオン濃度が小であると考えられることと、過剰の塩素イオンの存在による溶解度の増大とによつて塩化第一銅は沈澱することなく、沃化第一銅のみが沈澱する。

実験の結果によれば沃素イオン 0.5 g を含む溶液 100 cc 中に塩素イオン 0.25 g 以上存在する場合は、沃化第一銅の沈澱分離後に塩素イオンは定量的に母液中に残る。同じ濃度の沃素イオン溶液 100 cc 中に塩素イオン含量 0.125 g の場合は、滴定操作上の誤差を考慮に入れて母液中の塩素イオンは沈澱生成前に比べて約 4% の減少、塩素イオン含量 0.0625 g の検液から出発した場合は約 8% の減少がある。沃素イオンに対して塩素イオンが著しく少量なる場合に母液中に残る塩素イオンの量が沈澱生成前に比して減少するのは、塩素イオン濃度が小さいために塩化第一銅の溶解度が小なる結果として、沃化第一銅によつて共沈される割合が大きくなることによるものと考えられる。従つてこの分離法は塩化物の共存量が大なる場合の分離法としては充分なるものといふことができる。

沃化第一銅の沈澱を分離後の母液中の過剰の亜硫酸を除去するため過酸化水素水を加え、次にアルカリ性となして加熱することにより過剰の過酸化水素を分解後、水酸化銅を除去して残存する塩素イオンを定量した。普通は沃化第一銅を分離した溶液を煮沸して亜硫酸を駆除すればよいが、この時屢々黒褐色沈澱を析出することがあ

* Ueno-sakuragi-cho, Taito-ku, Tokyo.

1), 2) Bodländer, Storbeck: Z. anorg. Chem. **31**, 526, 465 (1902).

3) Sarphati: Z. anal. Chem. **12**, 366 (1873).

4) F. Mohr: Ibid. **12**, 366 (1873).

5) J. N. Brønsted: Z. physik. Chem. **80**, 208, 214 (1912).

6) Rosenheim, Steinhäuser: Z. anorg. Chem. **25**, 72 (1900).

つてこれを除去する必要が起る。この沈澱物質は Rammelsberg⁷⁾ によつて $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ なる組成が定められ、Newsbery⁸⁾ によつて $\text{Cu}[\text{CuSO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ なる錯塩であるとせられ、Pesin, Shabashova⁹⁾ によつてその生成機構が研究されつつある亜硫酸第一銅第二銅と大体において組成が一致する物質であることを認めた。

本研究を指導せられた京都大学高木誠司教授に謝意を表すると共に激励を与えられた村山義温学長並びに寺阪正信部長に感謝する。

実 験 の 部

検 液 沃素イオン含量 1 cc 中 0.05 g の KI 溶液及び塩素イオン含量 1 cc 中 0.05 g の KCl 溶液を原液とする。材料とする KI 及び KCl は何れも再結晶により精製した。

試 薬 25% CuSO_4 , 25% Na_2SO_3 , 20% H_2SO_4 何れも特級品を材料とし塩化物不含。25% CuSO_4 25 cc, 20% H_2SO_4 20 cc, 25% Na_2SO_3 25 cc の順に加える。反応溶液の塩素イオン含量 100 cc 中 0.125 g 以下の場合には 25% Na_2SO_3 のみ 12.5 cc とする。これにより $[\text{CuSO}_3]'$ の生成量を少くし、従つて $[\text{Cu}']$ を小さく保ち塩化第一銅の沈澱析出を防ぐ。もしも試薬混液に被検液を加えて行く方法をとると、常に塩素イオン濃度の小さな条件下で反応するために塩化第一銅沈澱が析出し、一旦析出した沈澱は溶解困難であるから検液に試薬溶液を上記の順で加えなければならない。沃化第一銅の沈澱が定量的である為には第二銅イオン濃度が或る程度過剰であることが必要であつて以上の処方が適當である。以上の方法によつても尙亜硫酸第一銅カリウム塩⁶⁾と思われる白色沈澱を析出することがあるが、これは加温によつて溶解するから試薬は予め 40° 乃至 50° に加温したものを加える。

CuI 沈澱母液中の Cl' の定量 100 cc のメスフラスコに KCl 原液 10 cc をとり加温した試薬溶液を上記の順に加えて混和し、沈澱の析出しないことを確かめた後 KI 原液 10 cc を加え、一昼夜放置後水を加えて 100 cc とし乾燥濾紙 (定量濾紙 5C) で濾過、濾液 25 cc を取り過酸化水素水 1 cc を加えて煮沸、煮沸時塩化物不含の 10% KOH で弱アルカリ性となし冷後 100 cc のメスフラスコに沈澱と共に移し水を加えて 100 cc とし乾燥濾紙で濾過、濾液 50 cc を取り Volhard 法により塩素イオンを滴定し、これに基く塩素量と対応する計算量との比率を求めた。尙 KCl 原液は順次初めのものの 1/2, 1/4, 1/8 の濃度のものについても検討した。

Table I

反応溶液の濃度: Cl' 0.5 g, I' 0.5 g/100 cc

原 液 の 濃 度: KCl 10.7117 g/100 cc

" : KI 6.5748 g/100 cc

盲検用原液濃度: KCl 10.5972 g/100 cc

実験番号	AgNO ₃ 溶液		KCNS 溶液		滴定時の温度 (°C)	母液中の Cl' 比率 (%)
	濃 度 (N)	添加量 (cc)	濃 度 (N)	消費量 (cc)		
1	0.10125	25.00	0.09749	3.90	15	98.56
2	"	"	"	3.80	17	99.62
3	"	"	"	3.88	"	98.75
平 均						98.98
盲 検	0.10030	25.00	0.09756	3.85	15	98.85

Table II

反応溶液の濃度: Cl' 0.25 g, I' 0.5 g/100 cc

原 液 の 濃 度: KCl 5.2360 g/100 cc

" : KI 6.5748 g/100 cc

盲検用原液濃度: KCl 5.4237 g/100 cc

実験番号	AgNO ₃ 溶液		KCNS 溶液		滴定時の温度 (°C)	母液中の Cl' 比率 (%)
	濃 度 (N)	添加量 (cc)	濃 度 (N)	消費量 (cc)		
1	0.10125	12.50	0.09749	2.03	10	99.12
2	"	12.50	"	2.04	"	98.99
3	0.10047	15.10	0.09720	3.23	13	101.42
4	"	13.00	"	2.10	"	102.30
5	"	12.50	"	1.99	"	99.13

7) Rammelberg, Pogg.: Ann. **1**, 199 (1824). 8) Newberg: Am. Chem. J. **14**, 232 (1892).

9) Ya. M. Pesin, M. L. Shabashova: Zhur. Prisklad. Khim. **23**, 287 (1950); C. A. **45**, 2806 (1951).

6	0.10125	12.50	0.09749	1.67	15~17	106.09
7	0.10047	12.50	0.09720	2.20	"	94.36
8	"	10.50	"	0.90	15	100.24
9	"	12.50	"	1.83	13	99.02
10	"	12.50	"	1.83	14	99.01
平 均						99.98
盲 検	0.10020	12.50	0.09953	1.83	15	98.34

Table III

反応溶液の濃度: Cl' 0.125 g, I' 0.5 g/100 cc

原液の濃度: KCl (1~5) 2.5713 g/100 cc

" : KCl (6) 2.7214 g/100 cc

" : KI 6.5748 g/100 cc

盲検用原液濃度: KCl 2.7214 g/100 cc

実験番号	AgNO ₃ 溶液		KCNS 溶液		滴定時の温度 (°C)	母液中の Cl' 比率 (%)
	濃 度 (N)	添加量 (cc)	濃 度 (N)	消費量 (cc)		
1	0.10047	10.00	0.09720	2.93	12~14	100.92
2	"	"	"	3.00	15	97.47
3	"	"	"	2.98	"	98.59
4	"	"	"	3.01	15~17	97.06
5	"	11.50	"	3.80	11	96.40
6	"	10.00	"	2.95	13	97.39
平 均						97.97
盲 検	0.1003	"	0.09756	2.80	15	100.09

Table IV

反応溶液の濃度: Cl' 0.0625 g, I' 0.5 g/100 cc

原液の濃度: KCl 1.3058 g/100 cc

" : KI 6.5748 g/100 cc

盲検用原液濃度: KCl 1.3058 g/100 cc

実験番号	AgNO ₃ 溶液		KCNS 溶液		滴定時の温度 (°C)	母液中の Cl' 比率 (%)
	濃 度 (N)	添加量 (cc)	濃 度 (N)	消費量 (cc)		
1	0.10047	10.00	0.09720	4.15	14	90.43
2	"	"	"	4.13	"	92.20
3	"	"	"	4.16	"	89.53
4	"	7.00	"	2.60	"	90.64
平 均						90.64
盲 検	0.10030	10.00	0.09756	4.10	15	93.58

Table I~IV の実験においては滴定する際の KCl 濃度はかなり小となつてゐるから、滴定上の誤差を考慮する必要がある。故に比較のため I から IV までの滴定時と大体等しい濃度の KCl 溶液を直接滴定して Table V の結果を得た。

Table V

原検液の濃度: I, KCl 10.5960 g/100 cc

" : II, " 5.4237 g/100 cc

" : III, " 2.5793 g/100 cc

" : IV, " 1.3058 g/100 cc

	AgNO ₃ 溶液		KCNS 溶液		滴定時の温度 (°C)	計算量に対する比率 (%)
	濃 度 (N)	添加量 (cc)	濃 度 (N)	消費量 (cc)		
I	0.10020	25.00	0.09756	3.75	15	99.81
II	"	12.50	"	1.78	"	99.54
III	"	10.00	"	2.75	"	102.01
IV	"	"	"	3.95	"	105.65

Summary

Treatment of silver salts with ammonia is the usual method in isolating the iodine and chlorine ions but such a method necessitates decomposition of each silver salt separately after treatment with ammonia, which is somewhat tedious in analytical procedures. A method of isolation using the difference in the solubility of the cuprous salt of each ion was examined and it was thereby found that a sufficiently satisfactory results are obtained except when the concentration of the chloride is extremely small. If this isolation method can be carried out quantitatively, qualitative estimation of each ion, in the presence of both halogen ions, can be made more simply than by the silver salt method. Moreover, such method of isolation can possibly be utilized for the quantitative determination of each ion in the presence of the two halogen ions or of each element in organic compounds possessing both iodine and chlorine in their molecule.

(Received June 1, 1954)

267. 万木庄次郎, 松岡敏郎, 富樫 誠: *Allium* 属植物成分と Vitamin B₁ との反応に関する研究 (6) (Vitamin B₁ 及び諸関係化合物の研究 第 61 報*)

Shojiro Yurugi, Toshiro Matsuoka, and Makoto Togashi: Studies on Vitamin B₁ and Related Compounds. LXI. Studies on the Reaction between Thiamine and Ingredients of the Plants of *Allium* Genus. (6).

(Research Laboratory, Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.**)

allithiamine およびその同族体は L-cysteine で容易に thiamine (以後 B₁ と略称) に還元され、同時に S-alkylmercapto-L-cysteine が生成する^{1,2)}。ここに生成する S-alkylmercapto-L-cysteine (IX, X, XI) を paper partition chromatography (PPC) にかけると、alkyl 基の相異によりそれぞれ異なる分別像を形成し、各自がよく分離検出される。従つてもとの allithiamine 同族体の種類が容易に判別できる³⁾。この方法を用いて *Allium* 属植物成分と B₁ との反応成績体を検索した結果、allithiamine (VI)、その methyl 同族体である thiamine methyl disulfide (TMD; VII) および thiamine propyl disulfide (TPD; VIII) の生成をかなり広範囲に認めた。

この際ラッキョウ (*A. Bakeri* Regel) においては、その採集時期により B₁ との反応成績体が著しく相異なる事実を認めたので³⁾、これ等の植物の含有成分は季節的にかなり変動するのではないかと考えられる。そこで今回数種の植物を用いてこの事実を確かめるべく検討を試みるとともに産地の相異による影響ならびに前報³⁾ で使用した植物以外の *Allium* 属植物および近縁植物と B₁ との反応成績体につき、PPC を用いて検索した。

季節的变化に関しては植物として比較的入手し易いギョウジャニンニク (*A. victorialis* L. var. *platyphyllum* Hultin) およびラッキョウを用い、12 月から翌年 6 月に至る期間中各月毎に採集した植物のアルコール抽出液と B₁ とを常法通り反応させ、反応の進行状況ならびにその成績体を検べた。その結果ギョウジャニンニクでは殆んど時期による変動を認めなかつたが、ラッキョウでは明らかに反応成績体に変化が認められ、2~4 月に採取した植物では allithiamine 化合物の生成は著しく悪く、さきに認められた事実³⁾ は予想通り成分の季節的変動

* 松川泰三: Vitamin B₁ 及び諸関係化合物の研究 (第 61 報)。Taizo Matsukawa: Studies on Vitamin B₁ and Related Compounds. LXI.

** Juso-nishino-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka.

1) 松川, 万木, 松岡: Science **118**, 325 (1953); 万木: 本誌 **74**, 511 (1954).

2) 万木: 本誌 **74**, 514 (1954).

3) 万木: 本誌 **74**, 506 (1954).