262. 深間内久雄, 小幡幸子, 飯吉和子: 第一銅塩による沃化物と塩化物の分析的
分離について (第2報) 沃化第一銅の秤量による沃素の定量

Hisao Fukamauchi, Sachiko Obata, and Kazuko Iiyoshi: Analytical Separation
of Iodide and Chloride with their Cuprous Salts. II. Determination of
Iodine by Weighing Cuprous Iodide.

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

前報¹⁾に述べたように, 沃化物と塩化物の混合溶液に亜硫酸及び硫酸銅を加えて沃化第一銅を沈澱するとき, 塩化物は殆んど定量的に母液中に残るから, これにより沃素イオンと塩素イオンを分離することができる. 本報告では沃化第一銅沈澱が定量的であるか否か, 即ちこれによつて沃素の重量分析が可能であるか否かについて検討した結果を述べる. 沃化物溶液に塩化第一銅を加えて沃化第一銅を沈澱させる反応の記載は既にあるが²⁾, この反応による沃素の重量分析に関する報告は文献上に見受けられないように思われる.

沃化第一銅の溶解積は, $L_{CuI} = 5.06 \cdot 10^{-12}$ ³⁾, 従つて溶解度 (M) は $2.25 \cdot 10^{-6} M/L$ である. Kohlrausch 及び Rose⁴⁾ によれば 18° における溶解度は 8 mg/L , 又 Barbieri⁵⁾ によれば CuI 1 分が水 233000 分に溶解する. Barbieri の値を換算すると溶液度は, $[\text{CuI}] = 2.24 \cdot 10^{-5} M/L$ となる. これらの値によれば CuI は溶解度に関しては重量分析における沈澱物質として充分である.

Kohlrausch 及び Rose⁴⁾, Fleischer⁶⁾, Lean 及び Whatmough⁷⁾, Moser⁸⁾ によれば, CuI は濃硫酸に溶解し又は濃硫酸によつて分解されるが, Vitali⁹⁾ によれば $0.1 N \text{ H}_2\text{SO}_4$ に不溶である. 今回の方法では CuI を沈澱させる際の反応液は亜硫酸飽和溶液である. 18° における亜硫酸の溶解度を $2 M/L$ とすると, pH 値は約 0.74 であるから CuI はこれに不溶と見なして差し支えない. Souberain¹⁰⁾ によれば CuI は $0.1 N \text{ HCl}$ に溶解し, 硝酸によつて分解される. 故に塩酸又は硝酸酸性で CuI を析出させることはできない. Mohr¹¹⁾ の報告に基づき沈澱試薬として塩酸酸性 CuCl 溶液を用いると定量的沈澱を得られないことは同じ理由によるものと考えられる. Souberain¹⁰⁾ によれば新しく沈澱した CuI はチオ硫酸ソーダ溶液に溶解し, Meusel¹¹⁾ によれば CuI はシアン化アルカリに可溶性であるから, これらの存在においては CuI は沈澱しない. 又 Meuser¹¹⁾ によれば CuI は塩化ナトリウム, 硫酸ソーダ, 硝酸カリウム, 臭化カリウム又は塩化アンモニウム等の溶液に不溶である. 前報¹⁾に述べたように CuI 析出のとき塩化物は殆んど定量的に母液中に残るから, 試薬中の不純物その他の原因によつて共存する塩化物の影響は無視できる. この点は銀塩による方法に比較して操作が簡易であると考えられる.

CuI を析出させる場合, 予め亜硫酸酸性とした CuSO_4 溶液中に KI 溶液を滴加しても, 或いは亜硫酸性 KI 溶液に CuSO_4 を滴加しても, 定量結果に差異は生じない. しかし塩化物が共存する場合は, 前報¹⁾の如く Cl^- 濃度の大きくなる時の方が CuCl の共沈を少くするから, 亜硫酸性検液に CuSO_4 を滴加する方がよい. CuI 沈澱は初め沃素を夾雑して褐色を帯びるが, 亜硫酸性母液中に浸漬すると殆んど白色となる. CuI 沈澱は比較的細かいから濾過には No. 4 ガラスフィルターが適する. 沈澱の洗浄は水でよい. 約 0.6 g の CuI を 500 cc の水で

1) 深間内, 高田: 本誌 **74**, 1014(1954).

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

2) C. F. Mohr: Z. anal. Chem. **12**, 366(1873).

3) G. Bodländer, O. Storbeck: Z. anorg. Chem. **31**, 1, 458(1902).

4) F. Kohlrausch, F. Rose: Z. phys. Chem. **12**, 241(1893).

5) G. A. Barbieri: Atti R. Accad. Lincei, [5] **6**, i., 528(1907).

6) E. Fleischer: Chem. News **19**, 206(1869).

7) B. Lean, W. H. Whatmough: J. Chem. Soc. **73**, 149(1898).

8) L. Moser: Z. anorg. Chem. **31**, 476(1902).

9) D. Vitali: L'Orosi **12**, 225(1889).

10) E. Souberain: J. Pharm. **13**, 427(1832).

11) E. Meusel: Ber. **3**, 123(1870).

洗浄しても解膠が起らなかった。又このとき汚液から沃素イオンが検出されない。実際には約 80 cc の水で洗浄すれば汚液から銅イオンを検出できないから充分である。

Souberain¹⁰⁾ によれば空气中で常温乾燥した CuI は水分 4% を含み, Guichard¹²⁾ によれば真空中に 24 時間又は 130° に数日間置いたものは水分 0.2% を含み真空中で 300° に熱すると完全に脱水するが, 空气中では 200° 以下で酸化が始まり 220 乃至 240° で比較的速かに酸化されて CuO と I₂ を生ずる。Lean 及び Whatmough⁷⁾ によれば常温において空気流中に置くときは, 光の存在において 3 時間後に I₂ の生成が認められるが, 暗所においては 3 日間の後にも変化なく暗所に酸素中に置いてても不変である。NO 又は NO₂ は明所暗所ともに直ちに I₂ を析出させる。今回の実験では 110 乃至 130° の乾燥箱で約 2 時間の乾燥でも好結果を得たが, 水洗後アセトン及びエーテル次に減圧硫酸デシケーターで大体脱水後 110 乃至 120° で 1 時間の乾燥で充分である。

純粋の KI 及び KIO₃ を用いて CuI の秤量値に基づいて沃素含量を求めると, KI の場合は各定量値の平均値 76.53% と理論値 76.45% との差 +0.08%, KIO₃ の場合は各定量値の平均値 59.25% と理論値との差は -0.05% であった。各定量値の誤差は正負同数ぐらゐに起る傾向がある。又各定量値の誤差の平均誤差を求めると, KI, KIO₃ 何れの場合も 0.27% であった。これらの結果によれば沃素を CuI として沈澱秤量する重量分析法は, 塩化物との分離が他の方法に比較して簡易であるし特に複雑な操作もなく, 又相当に精密であるから定量法として実用に供し得るものと考えられる。

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

実 験 の 部

CuCl を沈澱試薬とする CuI の生成 検体溶液: JIS 1 級 KIO₃ を 2 回再結晶しその約 3 g を水 70 cc に溶かし, 10% H₂SO₄ 50 cc, 15% Na₂SO₃ 40 cc を加え, 殆んど脱水後水を加えて 250 cc とす。試薬溶液: Mohr²⁾ により Cu₂O 0.3 g を 10% HCl 20 cc, 10% NH₄Cl 10 cc に溶かし, 10% HCl 10 cc 及び水を加えて 200 cc とする。

CuI の生成 試薬溶液 200 cc に検体溶液 50 cc を滴加し 1 昼夜放置後汚過。汚液 1 cc に CCl₄ 0.5 cc, 10% KNO₂ 1 滴を加えると CCl₄ 層が淡紅色を呈し CuI の析出が定量的でないことを示す。故にこの沈澱法は定量に用いられない。

CuSO₄ を沈澱試薬とする KI の定量 検体溶液: JIS 1 級 KI をそのまま材料とした。このものは遊離沃素及び沃素酸塩不含, 塩化物痕跡, 110° 約 50 分間の乾燥による減量 0.003% 以下であった。これを約 1% 水溶液とする。試薬溶液: JIS 1 級 CuSO₄·5H₂O 結晶 7.5 g を水 40 cc に溶かす。これは検体溶液 50 cc に対する計算量の約 10 倍である。これに SO₂ を飽和して直ちに用いる。これは主として [CuSO₄]⁻ の帯黄色溶液である¹¹⁾。

CuI の生成及び汚過, 洗浄 前記の試薬溶液に検体溶液 50 cc を滴加し 1 昼夜放置。初めの帯褐色の沈澱は微かに褐色を帯びた白色となり, 母液は淡青色透明となる。放置後著しく SO₂ 臭があることが必要である。No. 4 ガラスフィルターで汚過。最初の汚液 2 cc に CCl₄ 1 cc 及び 10% KNO₂ 2 滴を加え放置しても CCl₄ 層無色である。この反応による沃素検出の限界濃度は $4 \cdot 10^{-5}n$ I₂¹³⁾ であるから, CuI の生成は定量的である。水 50 乃至 80 cc で洗ったときの汚液から K₄Fe(CN)₆ により銅イオンが検出されない。また水 500 cc で洗つても解膠は認められない。

CuI 沈澱の乾燥 乾燥温度及び乾燥時間と重量変化との関係は Table I のようになる。但し乾燥時間の数値は概数である。Table I には乾燥条件の多少異なるものの代表的のもののみを示す。

Table I. CuI 沈澱の乾燥

実験番号	乾燥温度 (°C)	乾燥時間 (時)	ガラスフィルター+沈澱 (g)
2	110~120	1	16.4525
	"	"	.4523
	"	"	.4520
	"	"	.4517
	"	"	.4525
	"	"	.4515
	"	"	"
	"	"	"

12) M. Guichard: Bull. soc. chim. France (4), 2, 897(1907).

13) I. M. Kolthoff, H. Menzel: "Die Massanalyse, 2tel Teil", 369(1931).

4	{	105~110	2	17.5349
		120	1.5	.5343
		135	2	.5338
		"	"	.5341
5	{	110~130	2	10.7306
		"	"	.7307
		"	"	.7304
		"	"	.7308
		"	4	.7308
		"	"	.7311
		"	"	.7305

Table I の実験番号 5 によると, 110~130° で 2 時間の乾燥で殆んど恒量に達し, またこの温度でかなり長時間加熱を続けても重量に変化を生じないことが明らかである. 各方法による乾燥後において沈澱は初めに比較して幾分褐色が濃くなる程度であつて著しい変化は認められない.

Table II. KI の 定 量

実験番号	KI 採取量 (g)	CuI 秤量値 (g)	I 含量 (%)	誤差 (%)
1	2.5343×50/250	0.5793	76.21	-0.24
2	2.5892×50/250	.5983	77.03	+0.58
3	2.3592×50/250	.5407	76.41	-0.04
4	"	.5416	76.54	+0.09
5	2.4456×50/250	.5623	76.65	+0.20
6	"	.5601	76.36	-0.09
平 均			76.53	+0.08
平均誤差				[0.27]

CuSO₄ を沈澱試薬とする KIO₃ の定量 検体溶液: JIS 1 級 KIO₃ を水から 3 回再結晶し, その約 3 g を水に溶かして 250 cc としその 50 cc を 1 回の分析に用いる. なお再結晶 2 回目のものの酸性溶液から既に遊離沃素を検出できない. 試薬溶液: 20% H₂SO₄, 25% CuSO₄, 15% Na₂SO₃. 何れも JIS 1 級品を用いた. これらの試薬溶液はすべて検体に対する計算量の約 10 倍を加える.

CuI の生成, 汙過, 乾燥 200 cc ビーカーに取った検体溶液 50 cc に 20% H₂SO₄ 17 cc を加えた後, 15% Na₂SO₃ 23 cc を少量ずつ滴加し滴加終了後 30 分間放置して還元を完全にする. これに 25% CuSO₄ 30 cc を滴加し 1 昼夜放置後, No. 4 ガラスフィルターに汙取し 50 乃至 80 cc の水で洗い, アセトンで 1 回, エーテルで数回洗浄後, 減圧硫酸デシケーターに約 1 時間放置し, 次に 110~120° で 1 時間, 更に同じ温度で 30 分間ずつ恒量となるまで乾燥. 初めの 1 時間で殆んど恒量に達する.

Table III. KIO₃ の 定 量

実験番号	KIO ₃ 採取量 (g)	CuI 秤量値 (g)	I 含量 (%)	誤差 (%)
1	3.0575×50×1.0006/250	0.5474	59.62	+0.32
2	"	.5466	59.53	+0.23
3	3.0142×50×1.0006/250	.5327	58.85	-0.45
4	2.9743×50×1.0006/250	.5304	59.38	+0.08
5	"	.5295	59.28	-0.02
6	3.0312×50×1.0006/250	.5406	59.25	-0.05
7	"	.5411	59.44	+0.14
8	3.0587×50×1.0006/250	.5419	58.99	-0.31
9	"	.5408	58.88	-0.42
平 均			59.25	-0.05
平均誤差				[0.27]

東京薬科大学女子部

Summary

The solubility of cuprous iodide is less than the order of 10^{-5} mol/L.,^{3,4,5)} and it is insoluble in 0.1 N sulfuric acid.⁹⁾ It is assumed from such facts that cuprous iodide may be quantitatively precipitated from sulfurous acid solution. It has been confirmed

by experiments that iodine can be determined satisfactorily by weighing the cuprous iodide precipitated with copper sulfate from sulfurous acid solution. The cuprous iodide precipitate can be washed with water without any dissolution or peptization. By washing the precipitate consecutively with water, a little acetone, and ether, and drying at 110~120° for one hour or so, constant weight is obtained.

(Received May 7, 1955)

263. 池田仁三郎：2,3 位置換 1,4-ナフトキノンの研究 (第7報¹⁾ 1,4-ナフトキノンの 2 位及び 2,3 位置換体の抗菌機構について

Nisaburo Ikeda: Studies on 2,3-Substituted 1,4-Naphthoquinones. VII.

Mode of Action of 2- and 2,3-Substituted 1,4-Naphthoquinones.

(College of Pharmacy, Chiba University*)

前報¹⁾に報告した如く、2 位又は 2,3 位に alkyl(aryl)amine, mercaptan, thiophenol, halogen 等を導入した 1,4-ナフトキノンの置換体の抗菌性はこれら置換基によつてその強さが左右される傾向を認めた。この場合ハイドロキノン型が易酸化性で直ちに還元してキノイドに戻るような 2, 3 位置換体が一般に強い抗菌性をもっている。この傾向は糸状菌、酵母類に対する抗菌性に於いても認められた (Table I)。

即ち 2-amino-3-bromo-, 2-methylthio-, 2,3-dimethylthio-, 2-methylthio-3-bromo-, 2-methyl-3-methylthio-1,4-naphthoquinone 等抗菌性の強い置換体がこれらの発育を阻害している。

Table I. Antifungal Effects of 1,4-Naphthoquinones

X	Y	<i>Trichophyton purpureum</i>	<i>Trichophyton interdigitale</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	<i>Zygosaccharo- myces salus</i>	<i>Candida albicans</i>
Cl	H	10 ⁻⁶ *	>10 ⁻⁴	>10 ⁻⁴	>10 ⁻⁴	>10 ⁻⁴	>10 ⁻⁴
Cl	Cl	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	//	//	10 ⁻⁴	//
Cl	Cl**	//	//	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	//	10 ⁻⁴
NH ₂	H	10 ⁻⁴	//	>10 ⁻⁴	>10 ⁻⁴	>10 ⁻⁴	>10 ⁻⁴
NH-C ₆ H ₄ -OCH ₃	H	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	//	//	//	//
NH ₂	Cl	//	>10 ⁻⁴	//	//	//	//
NH ₂	Br	//	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
N(CH ₃) ₂	Br	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	>10 ⁻⁴	//	//	>10 ⁻⁴
NH-C ₆ H ₁₁	Cl	10 ⁻⁶	//	//	>10 ⁻⁴	>10 ⁻⁴	//
S-CH ₃	H	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	//	10 ⁻⁴
S-CH ₃	S-CH ₃	10 ⁻⁴	//	>10 ⁻⁴	//	10 ⁻⁴	>10 ⁻⁴
S-C ₆ H ₄ -NO ₂	H	10 ⁻⁵	//	//	>10 ⁻⁴	>10 ⁻⁴	//
S-CH ₃	Cl	//	10 ⁻⁵	//	//	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
S-CH ₃	Br	//	//	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	//	//
S-C ₆ H ₅	Br	//	10 ⁻⁶	>10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	//	>10 ⁻⁴
CH ₃	S-CH ₃	10 ⁻⁶	//	//	10 ⁻⁵	//	10 ⁻⁴

* Molar concentration of minimum inhibition dose.

** 2,3-Dichloro-5-amino-1,4-naphthoquinone.

* Inohana, Chiba.

1) 第6報：本誌 75, 649(1955).