UDC 543.822[546.19]

214. 小野江敏浩：有機微量分析に関する研究（第6報^{*1}）

燃焼法による有機ヒ素微量分析

Toshihiro Onoe: Studies on Organic Micro-determination. VI.
Organic Micro-determination of Arsenic with Combustion Method.

(Takamine Laboratory, Sankyo Co, Ltd.*2)

Past procedures for analysis of arsenic in organic compounds depended on wet oxidation method and none used the combustion method. Thinking that the combustion held less factors for error than the wet oxidation method, analysis of arsenic was carried out by the combustion method. The sample was weighed in a quartz boat and burned in oxygen stream in the combustion tube provided with a side tube (Fig. 1). Arsenic compounds are converted into arsenic trioxide and remains as white crystals along the inner wall of the quartz funnel. This boat is weighed and the value of arsenic is calculated from the difference in weight of the funnel.

This analytical procedure is quite simple, requires only a short time, and can be adopted for routine analysis. Examinations are now being made on this procedure for analysis in the presence of halogen or sulfur.

(Received November 5, 1959)

有機化合物のヒ素定量法には、Lieb¹⁾の重量法と Wintersteiner²⁾の容量法の二法が報告されているが、試料の分解は両者同一であつて、まず試料を分解コルベンに採り、硫酸および 30% 過酸化水素を加えて酸化分解しヒ酸 (H_3AsO_4) とする。重量法においては、これにマグネシア混液を加え、沈殿するヒ酸マグネシウムアンモニウムを熱灼し、ピロヒ酸マグネシウムとして定量する。容量法においては、分解液中のヒ酸にヨウ化カリウムを加え、遊離するヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。一般に有機化合物中の金属定量は燃焼法が用いられている³⁾。すなわち試料を白金舟に秤取し、含有する金属の種類により硫酸または硝酸を加えて熱灼し、それぞれ硫酸塩、酸化物とするか、あるいは単に試料を熱灼して金属単体として求めるかいずれかの方法が用いられている。しかしヒ素定量の場合はヒ素酸化物に昇華性があり、白金を腐食する性質があるので通常の灰分定量による分析を行なうことができない。したがつて前記のごとく湿式分解法により定量するのであるが、同法は特別な試薬を必要とし、操作が複雑であるのみならず長時間を要する欠点があり改良すべき点が多い。

さきに著者は三井⁴⁾が報告した石英ロートを用いたハロゲン・イオウ分析装置を改良し、側管を用いた分析法について検討したが⁵⁾、同法を応用して燃焼法によるヒ素分析について実験し、満足すべき結果を得ることができた。

燃焼管内におけるヒ素化合物の反応 有機ヒ素化合物を石英燃焼管内で焼却した場合、ヒ素がどのように反応し、いかなる化合物を生成するか明らかでない。したがつてヒ素化合物を捕捉する方法もその反応に応じて考慮しなくてはならない。著者はまず有機ヒ素化合物を、ハロゲン分析装置を用いて酸素気流中焼却すると、ヒ素はヒ酸に酸化され石英ロート内の銀と (1) 式のごとく反応し、ヒ酸銀を生ずるのではないかと考えた。

標準試料として *p*-tolylarsinic acid を焼却し、銀の加熱温度を 200° より徐々に上昇させ、ヒ酸銀の吸収最適温度を求めた。この実験の結果銀は暗褐色を帯び増量するが、300° 以上になると銀が褪色しロートの尾部に白い結晶が付着するのが認められた。この結晶は分析回数の進むにつれて増加し、通気を妨げるようになり明らか

*1 第12回日本薬学会大会に報告(1959); 第5報: 高峰研 11, 100(1959).

*2 Nishishinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo.

1) H. Lieb: Mikrochemie 2, 80(1924).

2) O. Wintersteiner: Ibid. 4, 155(1926).

3) Pregl, Roth: "Quantitative organische Mikroanalyse", 7 Aufl. 189(1958), Springer-Verlag.

4) T. Mitsui, H. Sato: Mikrochim. Acta 1956, 1603.

5) 小野江: 第13回元素分析懇談会講演(1957); 高峰研 11, 100(1959).

に (1) 式の反応が行なわれていないことが分かった。つぎにこの結晶を取り出し、定性分析および X 線回折による同定試験の結果無水亜ヒ酸 (As_2O_3) であることを確認した。すなわち有機ヒ素化合物を酸素気流中において焼却すると、ヒ素はヒ素化合物中化学的に最も安定な無水亜ヒ酸に変化することが判明した。この現象を利用し以下ヒ素分析法について述べる。

燃烧装置 装置を Fig. 1 に示す。これはハロゲン・イオウ分析装置より石英ロートの加熱炉を除いたものである。燃烧管は全長 55 cm, 二箇所に酸素の導入口があり、ハロゲン・イオウ分析と異なり燃烧管の内部には全く充てん物がない empty tube method である。石英ロートは底部に石英ウールを軽くつめる。つぎに無水亜ヒ酸は $320\sim 350^\circ$ で昇華するので、燃烧管内で焼却されたガスの中で無水亜ヒ酸は燃烧炉の外部に出ると同時に結晶となる。この結晶を左側の導入口より通ずる酸素ガスにより石英ロートの内部に付着させるのである。この目的に最も適当なロートの位置は図に示す通り、燃却炉の左端とロートの入口との間隔が約 5 mm 離れた点であり、ロートの先端がこの位置にくるように燃烧管を移動させる。

分析を開始する前に、無水亜ヒ酸そのものを焼却し完全にロートに捕捉することの可能性を実験した。無水亜ヒ酸 3~4 mg を石英舟に秤取し、Fig. 1 の装置により焼却する。常法通り 20 分間焼却後、さらに 10 分間追出しを続け石英ロートを取り出し、重量変化を測定する。結果は Table I に示す通りほとんど完全に捕捉出来ることが明らかとなった。

Fig. 1. Apparatus for Determination of Arsenic

Table I. Quantitative Recovery of As_2O_3 on the Absorption Funnel

As_2O_3 taken (mg.)	Increase in weight of funnel (mg.)	Deviation ($\mu\text{g.}$)
3.842	3.829	-13
4.286	4.284	-2
3.213	3.226	+13
3.396	3.411	+15
3.508	3.499	-9
3.052	3.057	+5
4.768	4.778	+10
3.480	3.481	+1

分析操作法 操作はハロゲン分析常法にしたがつて⁶⁾、まず石英ロートを燃烧管の尾部に入れ、酸素を 10 cc/min の流速で空焼きしてロートの恒量を求める。本法は石英ロートの内部には全く充てん物がなく、かつロートを加熱しないので恒量が極めて得られ易く、重量変化が少ない。酸素の通気量は流量計で測定し、マリOTT瓶は使用しない。つぎに試料を石英舟に 3~4 mg 秤取し焼却する。焼却温度は Fig. 1 のごとく固定炉の方式により、焼却炉の温度 850° 、固定炉 800° である。ヒ素化合物の中には急激に加熱すると爆発を起こすものがあるから、焼却は通常の分析より若干低目の温度で焼却を始め、徐々に温度を上げる必要がある。爆発を防ぐため酸素の代わりに空気を流通ガスとして実験したところ、ヒ素化合物は難燃性で完全燃焼が行なわれ難く、酸素が

6) 三井：“実験化学講座 16, 有機化合物の分析,” 229(1959) 丸善。

好ましいことがわかつた。20 分間焼却を続け、10 分間追い出しを行なつた後ロートを取り出し、10 分間冷却後秤量する。一回の分析時間は 45 分以内である。また二本のロートを交互に使用する複式操作法⁶⁾にしたがえば 30 分に短縮される。ロートの秤量が終わつたら (2), (3) の計算式により値を求める。

計算式

$$\text{As}\% = \frac{\text{石英ロートの増量 (As}_2\text{O}_3\text{)}}{\text{試料量}} \times \text{factor} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{factor} = \frac{2 \text{ As}}{\text{As}_2\text{O}_3} = 0.7574 \quad \dots\dots\dots (3)$$

分析結果を Table II に示す。試料に供したヒ素化合物はすべて炭水素分析、窒素分析により純度を確認したものである。一般に 5 価の有機ヒ素化合物は安定であるが、3 価の有機ヒ素化合物は不安定で適当な試料が得られ難く、分析も二検体に止まつた。しかしヒ素は加熱により 3 価の無水亜ヒ素に酸に変化することが明らかであるから、3 価のヒ素化合物の分析は 5 価のヒ素化合物よりも信頼出来る分析値が得られると考えられる。

Table II. Results of Determination of Arsenic

Compound	Sample taken (mg.)	Increase in weight of funnel (mg.)	As (%)		
			Calcd.	Found	Deviation
{ 3.622 3.134 2.987 4.116 3.815	{ 1.667 1.437 1.380 1.878 1.760	34.67	34.85 34.73 34.99 34.56 34.92	+0.18 +0.06 +0.32 -0.11 +0.25
{ 4.466 3.932 3.688 3.870 4.025	{ 1.246 1.098 1.041 1.078 1.144	21.27	21.24 21.15 21.38 21.10 21.53	-0.03 -0.12 +0.11 -0.17 +0.26
{ 3.213 3.331 3.760 3.956 3.362	{ 1.098 1.131 1.299 1.349 1.153	25.64	25.88 25.72 25.96 25.82 25.97	+0.24 +0.08 +0.32 +0.18 +0.33
{ 3.280 3.626 3.443 4.108	{ 1.623 1.787 1.700 2.009	37.08	37.48 37.32 37.41 37.04	+0.40 +0.24 +0.33 -0.04
{ 3.243 3.792 3.826	{ 1.482 1.742 1.755	34.36	34.61 34.79 34.74	+0.25 +0.43 +0.38
{ 3.952 3.576 3.435	{ 1.587 1.422 1.389	30.32	30.41 30.19 30.62	+0.09 -0.13 +0.30
{ 4.200 2.974	{ 1.466 1.058	25.91	26.44 26.20	+0.53 +0.29
{ 3.270 3.675 3.384 4.301	{ 1.369 1.532 1.425 1.783	31.87	31.71 31.57 31.89 31.40	-0.16 -0.30 +0.02 -0.47
{ 4.289 3.525 3.066	{ 2.377 1.943 1.696	42.07	41.97 41.74 41.89	-0.10 -0.33 -0.18

本法の欠点はヒ素と同時にハロゲン, またはイオウが存在する場合分析不能である。これはハロゲン, イオウ酸化物の除去剤である銀にヒ素酸化物の一部が吸着されるためである。この点に関してはなお検討を続けている。

終りに終始御鞭撻を頂いた松居研究部長, 岩井博士に謹んで感謝します。

三共株式会社高峰研究所

UDC 547.821-31:547.831.1-31

215. 浜名政和, 舟越和久: 第三級アミノキシドに関する研究 (第1報)

芳香族 N-オキシドのアシル付加体の還元

Masatomo Hamana and Kazuhisa Funagoshi: Studies on Tertiary Amine Oxide. I. Reduction of Acyl-adduct of Aromatic N-Oxide.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyushu^{*1})

Treatment of aromatic N-oxides with acetic anhydride, benzoyl chloride, or tosyl chloride results in formation of an acyl adduct in which, differing from that of the parent compound, the N-O linkage has become weakened and the compound is easily reduced to the tertiary amines with sulfur dioxide or sulfite solution. Even in such a simple reaction, however, the nature of the acyl group has a great effect. For example, the benzoyl adduct is easily reduced by sulfite solution but not by sulfur dioxide gas. The tosyl adduct of pyridine 1-oxide undergoes reduction but that of quinoline 1-oxide is not reduced and undergoes rearrangement to carbostyryl.

(Received November 7, 1959)

脂肪族第三級アミノキシドは亜硫酸ガスによつて容易に第三級アミンに還元されるが, pyridine 1-oxide を代表とする芳香族アミノキシドは亜硫酸ガスによる還元に着しい抵抗を示す。これは後者では分極(II)の関与によつて前者に特有な N-O 結合の極性が減少し, かつ N-O 結合が強化されているためであることは周知のところである¹⁻³。事実 benzo[h]quinoline 1-oxide にメタノール中亜硫酸ガスを飽和, 長時間放置すると一部還元されるという報告⁴を除けば, pyridine または縮合 pyridine 系の N-オキシドが亜硫酸ガスによつて還元された例はない。

一方 pyridine 1-oxide では(II)と反対の(III)なる分極も可能で, これは特に酸素原子のプロトン化, アシル化またはアルキル化によつて促進され, この型の分極による反応としてはアシル化剤による転位を代表とする種々の求核反応が報告されている^{1,5}。しかしこの場合には分極(III)が優勢なため N-O 結合はかなり弱化されているものと考えられる。このことは 4-hydroxypyridine 1-oxide, 4-hydroxyquinoline 1-oxide が中性溶液中では Pd-C, H₂ による接触還元抵抗を示すが, 無水酢酸の共存下では容易に対応する 4-オキシ体⁶に還元される事実⁶からもうかがえるところである。

著者等は芳香族アミノキシドのアシル付加体の反応の研究に先立ち, この種の化合物の N-O 結合の強さを

^{*1} Katakasu, Fukuoka.

1) E. Ochiai: J. Org. Chem. **18**, 534(1953).

2) 落合, 石川, 堅田: 本誌 **63**, 307(1943).

3) A.R. Katritzky, et al.: J. Chem. Soc. **1957**, 1769.

4) 岩井: 本誌 **63**, 1288(1951).

5) K. Thomas, D. Jerchel: Angew. Chem. **70**, 719(1958).

6) 落合, 林: 本誌 **67**, 151(1947).