アルカリ融解法による有機ハロゲンの定量

Quantitative Analysis of Organic Halogen by Kali-Fusion Method

前 沢 衛*

Mamoru Maezawa

I ま え が き

有機化合物のハロゲン定量法としては有名なカリウス法があり、試料が液体とか揮発性の場合などでも可能なので広く行われているが、分析操作が相当面倒な欠点がある。またある種の化合物や比較的分子量の大きい多環式染料などでは酸化分解に長時間を要してなお満足な分析結果を与えないことが多い。微量分析ではこのような場合 Pregl の考案した燃焼法¹⁾ が用いられたりしている。また常量分析ではカリウス法のほかに、現在一般に用いられている方法として、(1)試料を金属ナトリウムとアルコールで分解し、生成するハロゲン化ナトリウムを Volhard 法で滴定する Stepanow 法²⁾、(2)試料を過酸化ナトリウムとマイクロボンベ中で分解する Pringsheim 並びに Beamish³⁾ の法⁴⁾、(3)落合、阪本による(2)の改良法⁴⁾ などがある。

このうち Stepanow 法では多環式染料等では分解困難で正当な分析値を与えないことが多い。マイクロボンベ・過酸化ナトリウム融解法が多環式染料への適用の可否については現在検討中であり後の機会にゆずりたい。今回は余り文献には見あたらないが多環式の染料などに対し長年著者らの研究室で行つて大多数の化合物に対して極めて良好な結果を得ているカリ融解法について紹介する。試料を水酸化カリウムと加熱溶融して分解しハロゲンを無機イオンに変えハロゲン化銀として重量法によつて定量するのがこの方法の骨子であるが、迅速を要して且つたいして精度を要しないときは Volhard 法で行つている。特殊の装置を必要とせずニッケルツボとゲーテルツボだけの使用で割合簡便に、しかも相当多数の化合物に利用出来る利点があるが、反面低温で揮発性、昇華性の物質には不適のようである。向かゝる分析法の紹介においては、それを参考にして誰でも容易に分析の出来ることが大切であるから、実験法はなるべく詳細に、要点は注意書きをつけつつ記述することにした。

II 重 量 法

(1) 準備器具

ニッケルツボ [注意 1] (蓋つき、内容 50~60 cc)。
ゲーテルツボ (約 20~25 cc)。
大型秤量瓶 (55 mm×65 mm)。
ゲーテホルダーつき濾過瓶。
その他ビーカー、三角フラスコ、洗壺など一般分析器具。

(2) 準備薬品

分析用水酸化カリウム (粒状) [注意 2]。
濃硝酸。希硝酸 (1:100, 洗滌用) [注意 3]。
N/10 硝酸銀溶液。希硝酸銀溶液 (1:100, 洗滌用) [注意 4]。純アルコール [注意 5]。

(3) ゲーテルツボの作製 市販のろ過用石綿をビーカーにとり適量の希塩酸 (1:1) を加えて水浴中で 1 hr、時々硝子棒でよくかきまわして繊維を解きはぐしながら加熱して精練する。加熱後酸液を捨て、石綿をよく水洗する。この時傾斜法で液を捨てると繊維が液中に浮遊して流れ去るから清浄なガーゼ二枚を重ねをロ布としてブフナーロートでこし液を捨てるのがよい。この時ガーゼを用いると極く細かい繊維が除かれて都合がよい [注意 6]。こうしてくり返し充分水洗した石綿は広口瓶に入れ適量の水を加えてゆるい泥状として貯える。よく洗つたゲーテルツボを第 1 図の如くろ過装置にセットし、目皿をとり去つて泥状石綿を流し込み約 2~3 mm の層とする。次に目皿を落し更にその上に泥状石綿を流しこんで全石綿層の厚さが約 5~6 mm となるようにする。石綿層が薄すぎると沈澱がもれて損失することがあり、厚すぎるとろ過に時間を要して不利であるから注意しなければならない。著者の経験では上記のようにして作製したツボに水を満たしアスピレーターで弱く吸引したとき 3 sec に 2 滴のはやさで落ちる程度が最適のようである [注意 7]。石綿層ができたなら約 20 cc の希硝酸銀液で洗い、次いで約 50 cc の希硝酸で洗い後 100 cc の水で洗つてツボをろ過装置からはずし、大型秤量瓶に入れて 120~130°C [注意 20 参照] の乾燥器中で 4 hr 乾燥する。後デシケーター中で 30 min 冷却し秤量瓶共手早く秤量する。次ぎに再び乾燥器中で 2 hr 乾燥し前同様デシケ

* 東京大学工学部応用化学科染料化学研究室

ーター中で 30min 冷却して秤量する。恒量となるまで 2hr 乾燥の操作を繰り返す〔注意 8〕。

(4) 熔融分解 ニッケルルツボを化学天秤で精確にはかりこの中へ直接 0.1g 附近の試料を採取精秤する。約 3 滴の純アルコールで試料をうるおして飛散するのを防ぎ、上皿天秤を用いて直接試料の上に分析用水酸化カリウム 10.0g を秤り込み、この上から数滴の水を加える〔注意 9〕。ニッケルルツボに蓋をしてマッフルに架け〔注意 10〕、初めは極めて弱い焔で加熱する。例えばニッケルルツボの底から約 5cm 離れて長さ約 1cm の焔から始め水酸化カリウムが底部から徐々に熔融してくるにつれて少しずつ焔を強めてゆき約 3~4cm でしばらく加熱すれば全体の水酸化カリウムが熔融する。全体が熔融するまで特に加熱を慎重に加減しなければならない。殊に昇華性の物質では注意が肝要で初めの加熱が急激に過ぎると、全体が熔融する前に昇華してルツボの上部壁や蓋に析出することがあり、又水酸化カリウムがルツボの外に吹き出すこともある。前述のような注意のもとに加熱しルツボの蓋をとつて上から見たとき内容が透明に熔融していれば分解は終わったものと認めてよいが、更に念のためルツボの底部が僅かに赤味をもつ程度の稍強い加熱を 5min 行う〔注意 11〕。

(5) ハロゲン化銀沈殿の生成及び秤量 熔融が終つたらそのまま放冷して後約 100 cc の水を用いて内容物を 200 cc のビーカー中にとかし出し紙でろ過して不溶分を除去する〔注意 12〕。この時ろ液はトールビーカー又は三角フラスコに受けるがよい〔注意 13〕。このろ液に濃硝酸 20 cc を加えて酸性として湯浴中 80°C 附近に加温し同様 80°C 附近に温めた N/10 硝酸銀液 10 cc〔注意 14〕を添加してハロゲン化銀を沈殿させ〔注意 15〕尙この温度にしばらく保つた後蓋をして冷暗所に一夜放冷する〔注意 16〕。一夜放置するとハロゲン化銀の沈殿は完全に沈降して膜状に凝集しているから、予め恒量としたゲーテルツボを用いアスピレーターで弱く吸引しながら膜状を破らぬように静かに上澄液からろ過する。なるべく沈殿を容器の底部に残して上澄液を去り〔注意 17〕最後にアスピレーター吸引を一段と弱めて沈殿をゲーテルツボに移す〔注意 18〕。再び吸引を稍強め洗滌を用いて容器の沈殿をよくルツボに洗い込む。次ぎに沈殿は少量の希硝酸銀液で洗い、更に 50 cc の希硝酸で洗つて硝酸銀を去り最後に水 100 cc を用いて洗う。以上のろ過操作中ゲーテルツボの中には絶えず液が存在するように注意する〔注意 19〕。ろ過洗滌が終つたらゲーテルツボをろ過装置からははずし大型秤量瓶に入れてゲーテルツボ作製の項で述べたと全く同様に乾燥、冷却、秤量を

第 1 図

行い恒量とする〔注意 20〕。ろ過前後の秤量値の差がハロゲン化銀の重量である。別に空実験〔注意 21〕を行つて分析に使用する水酸化カリウム中の不純分からくるハロゲン化銀の重量(水酸化カリウム 10.0g あたりの)を調べておき定量の際のハロゲン化銀重量からこれを差引いたものが試料中のハロゲンによるハロゲン化銀の重量である。

計算式

$$\text{Cl}\% = \frac{0.2474 \times \text{AgCl(g)}}{\text{試料 (g)}} \times 100$$

$$\text{Br}\% = \frac{0.4255 \times \text{AgBr} \times 100}{\text{試料 (g)}}$$

分析例

試料 1-クロロアントラキノン (計算値 Cl 14.61%)

試料 0.0954 g, AgCl 0.0559 g, Cl 14.50%

試料 Bz-1-ブロムベンゾアントロン (計算値 Br 25.85%)

試料 0.0998 g, AgBr 0.0613 g, Br 26.13%

III 容量法

重量法で述べたと全く同じ要領で熔融分解を行い〔注意 12 参照〕、放冷の後なるべく少量の水を用いて〔注意 22〕内容物を 300 cc の三角フラスコにとかし出し、濃硝酸 20 cc を加えて酸性としこれに 1/10 N 硝酸銀溶液 10 cc をホールピペットを用いて加え、更に水を加えて全量を 150 cc とする。水浴上で加温してハロゲン化銀の沈殿を凝集させ冷却の後鉄明礬指示薬 3 cc を加え

1/10 N ロダンアンモニウム溶液で過剰の硝酸銀を逆滴定する (a cc)。別に溶融に使用する水酸化カリウム 10.0 g を 150 cc の水にとかし 20 cc の濃硝酸を加えて酸性とし同一の 1/10 N 硝酸銀 10 cc を加え、分析の場合と同様 1/10 N ロダンアンモニウムで逆滴定し (b cc) をもとめる

計算式

$$\text{Cl}\% = \frac{0.35457 \times f \times (b - a \text{ cc})}{\text{試料 (g)}}$$

$$\text{Br}\% = \frac{0.79916 \times f \times (b - a \text{ cc})}{\text{試料 (g)}}$$

f: 1/10 N ロダンアンモニウム溶液のファクター。

標準液および指示薬の調製

1/10 N 食塩溶液 分析用食塩を磁製ルツボで焼きデシケーター中で冷却しこの 5.8454 g を蒸留水にとかして正確に 1 l とする。

1/10 N 硝酸銀溶液 分析用硝酸銀 16.9888 g を正確に 1 l の溶液とし、上の食塩溶液で標定してファクターを求めておく。褐色曇に入れ暗所に保存する。

1/10 N ロダンアンモニウム溶液 分析用ロダンアンモニウム約 8.0 g を用いて 1 l の溶液とし上記の 1/10 N 硝酸銀液で標定してファクターを求めておく。

鉄明礬指示薬 鉄明礬の飽和溶液をつくり硝酸を加えて溶液の褐色を消し小型の共栓壇に貯えておく。

〔注意 1〕 ニッケルルツボは製作時の不注意から底部の角が肉薄のもの或いは微細なきずのある粗悪品があるから購入の際は注意しなければならない。

〔注意 2〕 不純分ハロゲン含量はなるべく少いものが多い。普通 10.0 g KOH 中 AgCl として 1mg 以下である。

〔注意 3, 4〕 共栓の洗壇中に入れておくとう便利である。

〔注意 5〕 充分注意して蒸溜し小型の壇に入れておくとう使用のとき便利である。

〔注意 6〕 極く細かい石綿繊維は使用中若干流れ去つて誤差の原因となる危険がある様に思われる。

〔注意 7〕 この様にして作製したゲーチルツボは相当回数(20~30回)繰返して定量に使用することができる。

〔注意 8〕 分析操作では乾燥時間、冷却時間等を規定通り厳守して操作しなければならないが、この場合の秤量も一定時間内に行い得る様練習する必要がある。

〔注意 9〕 底部の水酸化カリウムの溶融を助けて早期に試料を水酸化カリウム(液)で覆わせる。昇華性試料の分解では特にこの必要がある。

〔注意 10〕 マッフルは台部のみを用い蓋部は使用しな

い。又マッフルの代りにアスベスト鉄網上に三角架を置きその上にルツボをのせルツボの周りをアスベストで被い下から加熱するのもよい。こうすれば加熱の調節がしやすいので比較的安全であるが融解に稍時間を要する様である。

〔注意 11〕 溶融分解に要する時間は試料の性質にもよるが一応習熟した者で約 3 hr を要する。6 環 7 環などの染料等では透明に溶融するに更に長時間必要なこともある。ニッケルルツボは一回の使用で約 0.01 g 減量する。

〔注意 12〕 この時口液に僅か黄味の着色を見ることがある。これは溶融不足で一部分解不充分的有機物によるものと考えられる。この場合でも重量法では分析値に大して影響のないことが多い様であるが、以下の操作を Volhard 法で行う場合は終点判定の妨害となるから融解は完全に行わなければならない。

〔注意 13〕 次に濃硝酸で中和する時若干泡出するので溶液の損失を防ぐためにこの様な深い形の容器がよい

〔注意 14〕 硝酸銀の過剰は避けるべきで、溶液 1 l につき 0.05 g 過剰に存在するのが最適でありこの様な溶液 1 l は 20°C で約 0.05 mg の塩化銀を溶解するものと推算されている⁵⁾。ハロゲンの含量によつて多少減減するがよい。

〔注意 15〕 塩化銀は白色沈殿であり臭化銀は黄色を帯びた白色沈殿である。

〔注意 16〕 ハロゲン化銀の沈殿はよく凝集させなければ口過困難であるから加温して暫く放置しよく凝集させて後口過するが、加温後一夜放置すれば沈殿は完全に沈降して容器の底部に膜状となり大変口過に便利である。

〔注意 17〕 この様にすれば口過時間がいちじるしく短縮できる。

〔注意 18, 19〕 強く吸引しながら投入すると沈殿が洩れることがある。又口面が干しているところへ慌てゝ液を注入すると洩れることがある。若し干してしまつた時は一度吸引をとめて静かに液を注ぎ入れ後静かに吸引を再開するのが安全である。

〔注意 20〕 ゲーチルツボの吸湿性が稍大きいのでオープンで秤量するには相当熟練を要するが、大型秤量瓶中にゲーチルツボを入れ密閉して行えば秤量は容易である。乾燥は 120~130°C、4~6 hr で充分であるが、なるべく乾燥温度はハロゲン化銀を入れる前後で同一がよい

〔注意 21〕 分析に使用する水酸化カリウム 10.0 g をとり 100 cc の水にとかし濃硝酸 20 cc を加えて酸性とし、水浴上 80° 附近に温め 1/10 N 硝酸銀溶液を加えて生成した沈殿を分析の場合と同様にして口過、洗滌、乾燥、秤量する。

【注意22】 滴定時の液量が多過ぎると正確な値を得ることが出来ないから、溶融物の溶出はなるべく少量の水で行い滴定時の液量が 150 cc を超えない様注意しなければならない。このために水酸化カリウム使用量を少くして溶融すれば好都合で容量法で行う場合は 5.0 g 用いて溶融しているが大抵の場合融解不十分を認めない。

IV む す び

以上で分析操作の詳細はつきているが、要するに融解のときの加熱調節さえ注意すればどんな初心者でも直ちに分析可能であり、しかも何ら特別の装置を必要としない。低温で揮発性、昇華性のものには適用出来ないという分析上の限界はあるが、一方高融点、高分子の多環式化合物(3環式以上、ときにはナフタリン系でも)は殆

ど例外なく分析可能な特徴を有している。本分析法の紹介が何かの御参考になれば幸いである。

(昭和30年6月6日受理)

文 献

- 1) F. Pregl: *Quantitative Organic Microanalysis* 2nd Ed. P 118, J. & A. Churchill, London (1930)
- 2) A. Stepanow, : *Ber.*, **39**, 4056 (1906)
- 3) H.H. Pringsheim, : *Ber.*, **36**, 4244 (1903); *Ber.*, **38**, 2459 (1905); *Ber.*, **41**, 4270 (1908); F.E. Beamish : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **5**, 348 (1933)
- 4) 落合, 津田, 阪本: 化学雑誌, **57**, 1032 (1937)
- 5) 木村: 無機定量分析法 P. 329

電気化学実験法講習会と展示会

主催 電気化学協会関東支部

最新の電気化学実験法の学理と技術の修得を目的としそれぞれ専門の諸先生から最も平明、懇切なる講義を願ひ、尙実験装置、機器等を展示し参考に供することゝしました。会員並に一般の多数御聴講を期待致します。

期 日 昭和30年10月3日(月), 4日(火), 5日(水)の3日間 毎日 9.30~16.00

会 場 早稲田大学大隈小講堂

課目・講師

〔第1日〕	1. 電気化学実験の計画	武井 武	7. 分光分析法(吸収及び蛍光)	大八木 義彦
	2. 電解測定法	吉田 忠	〔第3日〕	8. 電位, 電導度の測定法
	3. 界面電気化学測定法	外島 忍		9. 電気化学測定法と電子管
〔第2日〕	4. 電子顕微鏡の構造と機能	金谷 光一		10. pH 測定法
	5. 電子顕微鏡の応用	土倉 秀次		11. ラジオアイソトープ取扱法
	6. ポーラログラフイー	仁木 栄次		斎藤 信房

聴講申込要項

1. 会 費 会員 800円 学生会員 500円 一般 1000円
2. テキスト代 1部 200円(予定) 3. 定 員 150名 4. 申込期日 9月15日
5. 申込方法 期日までに到着するよう会費を添え氏名, 住所, 勤務先を記入して
東京都千代田区有楽町1の3 電気化学協会(振替口座東京55,579)へ申込み下さい

次 号 主 要 目 次

綜 説

- チグラー化学の発展.....村上 喜一郎
 螢光増白剤について.....林 茂 助
 芳香族化合物の電気的及び磁氣的性質.....東 健 一

資 料

- 昇華による有機化合物の精製.....井 口 洋 夫

業界情勢

- 医薬品工業界の展望.....田 中 正 一
 農薬工業界の展望.....井 上 管 次