(昭和 35 年 10 月 13 日 受理)

酸ヒドラジドの縮合反応および酸ヒドラジド と酸アミドとの縮合反応について (第 1 報)

反 応 物 質 の 分 析 法

岩 倉 義 男*・黒 崎 寿 一*・綿 本 春 枝*

Studies on the Condensation Reactions of Carboxylic Hydrazides
and the Reactions between Carboxylic Hydrazides and Carboxylic
Amides. I

Analytical Methods of the Reactants and the Products of
the Condensation Reactions.

Yoshio IWAKURA

Toshikazu KUROSAKI

Hryue WATAMOTO

In order to confirm the condensation reaction of acetohydrazide and acetamide, separatory determinations of unreacted components as well as the supposed products, 3,4-dimethyl-4-amino-1,2,4-triazole and 3,4-dimethyl-4-aminotriazole, have been investigated. Acetohydrazide and 3,4-dimethyl-4-amino-1,2,4-triazole were determined by iodometric method with accuracy of 99.0 % against the using of 0.1 mM sample. Acetohydrazide was analyzed from a mixture of 3,5-dimethyl-4-amino-1,2,4-triazole with 99.0 % detection efficiency from using of 0.1 mM of the mixture by use of either K_2HgI_4 , $K_3Fe(CN)_6$ or KIO_3 . Also, 0.1 mM of 3,5-dimethyl-1,2,4-triazole was determined with 99.8 % accuracy by use of $AgNO_3$ method or 99.7 % accuracy in the presence of a large excess of acetohydrazide by use of an improved method. Reproducible analytical data were obtained by using either single or mixed sample.

I. 緒 論

アセトヒドラジドとアセトアミドとの縮合反応においては次のような 2 つの反応が進行すると思われる。

(3,5-ジメチル-1,2,4-トリアゾール)

したがってこれらの反応を追せきするために未反応物であるアセトヒドラジド、アセトアミドまた生成物である 3,5-ジメチル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾール (以後アミノトリアゾールとよぶ) と 3,5-ジメチル-1,2,4-トリアゾール (以後トリアゾールとよぶ) を分析し得なければならない。アセトヒドラジドとアミノトリアゾールは同じように N-N 結合を持つヒドラジンの誘導体であることに着目しヒドラジンの分析に用いられるヨウド法²⁾を使用し、ヒドラジンの分析の場合に用いられるアルカリ濃度より大なる濃度で再現性ある結果が得られることがわかった。またアセトヒドラジドはアミノトリアゾールに比べて非常に還元力が強いことを利用し、ホルマリンの酸化定量に用いられているヨウ化水銀カリウム

* 東京工業大学資源化学研究所 (東京都目黒区大岡山)

法³⁾を改良して、アセトヒドラジド、アミノトリアゾール混合物よりアセトヒドラジドの分離定量に適用したところ、アセトヒドラジドは上記錯塩を定量的に還元するがアミノトリアゾールは全く還元しないので両者を分離しアセトヒドラジドのみを分析することができた。または反応により発生する窒素ガスを測定するアゾトメトリー⁴⁾を使用した。アセトヒドラジド、アミノトリアゾールは共にヨウ素により酸化され定量的に窒素ガスを発生し、ヨウ素酸カリ⁵⁾・フェリシアン化カリ⁶⁾を使用する場合にはアセトヒドラジドを酸化して定量的に窒素ガスを発生するが、アミノトリアゾールは酸化されず窒素ガスを発生しないことがわかった。以上のことから酸ヒドラジドとアミノトリアゾールの分離定量を行なうことが可能となった。トリアゾールについては Silberrad ら⁷⁾によれば銀イオンと反応して銀塩を作るといわれている。このような銀塩の生成による分析法としては、アセチレン誘導体、メルカプタン類が銀イオンと銀塩を生成するが、そのさい過剰の銀イオンを定量する法、あるいは反応によって生じた水素イオンを定量する方法⁸⁾が知られている。

著者らも銀イオンとして硝酸銀を使用し、トリアゾールの銀塩を生成させ種々分析を試みた。その結果トリアゾールの銀塩は銀イオンをよく吸着するので過剰の銀をロダンカリにより滴定する方法は好結果を得なかったが、銀塩生成のさいに生成する水素イオンを測定する方法は再現性のある定量結果を得た。また銀錯塩溶液を加えその電位差の変化より分析した結果も良好であった。しかしこれらはトリアゾール単独の場合に限られ、アミノトリアゾール、アセトヒドラジドが共存すると明瞭な値をえなかったので過剰の銀イオンを反応せしめ一応トリアゾールを銀塩として、他のものより分離し単独試料として定量する方法によってはじめて良好な結果が得られた。以下それらの方法について報告する。

II. 試薬および装置

1. 試薬

i. 次に記す試薬はすべて市販特級試薬を用いた。

ヨウド溶液 ヨウ素 0.2 mol を KI 溶液に溶解し 1 l とした。

チオ硫酸ソーダ溶液 0.1 mol/l 水溶液。使用に際してヨウドにより

標定した。

硝酸銀溶液 0.1 mol/l 水溶液。食塩により標定した。

銀アンモニア錯塩溶液 硝酸銀に当量のカセイソーダを加え Ag_2O を作りこれを十分水洗してさらに当量のアンモニアを加えて Ag_2O の沈殿を溶解させ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ を作った。

ii.

アセトアミド 市販品を蒸留して用いた。bp 220°C および mp 82°C であった。

アセトヒドラジド 酢酸エチルとヒドラジンを 10 hr 反応させ次で過剰のヒドラジンを追い出したのち $123\sim125^\circ\text{C}/13\text{ mm Hg}$ で減圧蒸留した。得られた結晶は水およびエーテルより 2 度再結晶を行った。mp 67°C

アミノトリアゾール アセトヒドラジドとヒドラジンヒドラートをオートクレーブ中にて 220°C , 3 hr 反応させ生成物より過剰のヒドラジンおよび水を留去しエーテル-エタノール溶媒から再結晶した。mp 198.5°C

トリアゾール 酢酸エチルとヒドラジンヒドラートを 2:1 モルの割合で反応させるとジアセチルヒドラジンが得られるが、このジアセチルヒドラジン 2 mol に無水酢酸 1 mol を加えてオートクレーブ中 220°C にて 4~5 hr 加熱反応してオキサジアゾールを作った。オキサジアゾールに液安を過剰に加えオートクレーブ中 220°C , 3 hr 反応せ、これを減

図1 アゾトリー装置

A バツプラー	D コンデンサー	G 2 mm 硝子管
B 滴下ロート	E 4 mm 硝子管	H 25 cc 窒素計
C 反応用フラスコ	F バツプラー	I 寒暖計

圧蒸留した。得られた結晶はエーテルより再結晶した。mp 142~143.5°C

2. 装置 窒素ガスの測定に用いたアゾトメトリーは図1の如きものである。

III. 実験結果と考案

1. 単独試料の分析

i. アミノトリアゾールの分析法 前記の如くアミノトリアゾールはヒドラジンの誘導体であることより一般にヒドラジンの定量に用いられるヨウド法を使用した。すなわちアミノトリアゾールに NaOH アルカリ性のもとに過剰のヨウドを加えて反応させ、未反応のヨウドを $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ にて滴定し、これよりアミノトリアゾールを算出した。滴定後ヨウドの色の復現することがありかつ分析の結果のばらつきがみられたが、スルファミン酸を酸化防止剤として併用してこれらの事を防止でき再現性ある結果を得た。ここでアミノトリアゾールとヨウドとの反応に影響を与えるのはアルカリ濃度、放置時間およびスルファミン酸存否であると思われるので、これを要因として3元配置による分析を試み分析に必要な条件を検討した。すなわちアミノトリアゾール 1g を水 100 cc に溶解しその 5 cc をすり合せフラスコに採り、これに 2N または 4N の NaOH を 2 cc から 20 cc にわたり数種変えて加えこれを室温に放置した。放置時間は 30 min と 60 min の2種類行ない放置後 NaOH を中和するに十分な 2N- H_2SO_4 を加え、スルファミン酸 20 g/100 cc の溶液 10 cc を加えたものと、加えないものにつきデンプン溶液を指示薬として 0.1 N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定した。アミノトリアゾール 1 mol に対し、消費さ

れたヨウド 1 mol を 100% として計算し得られた結果は表1に示す如くであった。

表1のような分析結果を分散分析法により解析してスルファミン酸の存否は 95%, アルカリ濃度は 99%, アルカリ-スルファミン酸の交互作用は 95% の信頼度で有意差があり、反応時間は分析精度に関係ない。上記の結果を表2にまとめアルカリ量およびスルファミン酸の存否の水準を検出率に対してプロットして図2を得た。

表 2

スルファミン アルカリ	存	否
2 N—2	78.9	78.9
5	102.0	100.5
10	101.6	98.0
20	100.8	96.3
4 N—10	105.1	93.5

図 2

この実験方法において 95% 信頼度における分散は $\pm 2.7\%$ である。

表2および図2からあきらかなごとくアミノトリアゾール 0.01 mol, 水 100 cc, 室温にて 2N-NaOH 溶液が 5 cc~20 cc の範囲でアミノトリアゾール 1 mol はヨウド 1 mol と定量的に反応することが判明した。この時反応時間は 60 min でも 30 min でも影響はない。さらに発生するガスもアゾトメーター (後述) にて測定すると正確に反応したアミノトリアゾールと等モルであり、マススペクトルで分析した結果 99% 窒素であることがわかった。ゆえにアミノトリアゾールとヨウドの反応は次のように反応が進むものと考えられる。

表 1

スルファミン酸	存		否	
時間 min	30	60	30	60
アルカリ	30	60	30	60
2 N—2 cc	79.63%	67.25%	71.81%	83.21%
2 N—2 cc	87.70 "	81.50 "	79.79 "	80.93 "
2 N—5 cc	102.59 "	102.59 "	101.45 "	101.39 "
2 N—5 cc	101.74 "	101.22 "	99.40 "	98.53 "
2 N—10 cc	102.59 "	98.67 "	100.31 "	96.24 "
2 N—10 cc	102.54 "	102.54 "	97.96 "	97.38 "
2 N—20 cc	99.17 "	101.45 "	95.18 "	93.95 "
2 N—20 cc	99.17 "	103.11 "	98.60 "	97.46 "
4 N—10 cc	104.87 "	102.59 "	93.70 "	91.66 "
4 N—10 cc	105.70 "	107.15 "	94.03 "	94.61 "

[] 内の物質は未だ分離しておらず推定したものである。

ii. トリアゾールの分析法 前記の如くトリアゾールは銀イオンと次式のように銀塩を生成する。

著者らは銀イオンとして硝酸銀水溶液を使用して銀塩を生成させ、2, 3 の分析法を試みた。

トリアゾール水溶液に過剰の AgNO_3 水溶液を加えて生成するトリアゾール銀塩をろ別し、ろ液中に残存する銀イオンを定量しトリアゾールを算出する法もあるが、これはトリアゾール銀塩は銀イオンを吸着するため定量には不適であった。それで過剰の硝酸銀溶液を加えその時に発生する HNO_3 を中和し前記反応式に記述した平衡を右に移しながら水素イオンの定量を行なった。

トリアゾールとしては 0.1 mol/l の水溶液を用いた。使用したアルカリは NaOH ($1/10 \text{ N}$) および NH_4OH ($1/10 \text{ N}$) で、中和点は pH メーターおよびメチルロートにて行なったが表 4 および図 3 にみる如く NH_4OH で発生する水素イオンを滴定することによりトリアゾールを満足すべき結果で定量できた。

図 3 トリアゾール分析 (単独)
表中 *

表 3

トリアゾール (mol)	AgNO_3 (mol)	$1/10 \text{ N-NH}_4\text{OH}$	検出 N (%)	備 考
0.0004256	0.001	3.79	89.1	pH メーター
"	"	3.56	83.6	メチルロート

表 4

トリアゾール (mol)	AgNO_3 (mol)	$1/10 \text{ N-NH}_4\text{OH}$	検出 N (%)	備 考
0.0005317	0.001	5.26	99.0	pH メーター
0.0004256	"	4.13	97.0	メチルロート
"	"	4.14	97.4	pH メーター
*0.0004412	"	4.41	99.8	"

この場合カセイソーダ使用の時はカセイソーダの強塩基性のため、真の中和点以前に酸化銀が生成されるため、満足な結果を与えないものと思われる。

また銀溶液として $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ を滴下し、等量点をこえると遊離の銀イオンの存在により電位差に変化を生ずるが、この点よりトリアゾールを算出する方法もトリアゾールを正確に定量できる。

iii. アセトヒドラジドの分析法

a. ヨウド法 アセトヒドラジドはアミノトリアゾールと同じくヨウド法を使用し得る。この場合下式のような反応が生起するものと思われる。

すなわちアセトヒドラジド約 1 g を 100 cc の水に希釈しその 5 cc を共センフラスコに採り、アミノトリアゾールのヨウド法の場合と同じく操作を行なう。このさい用いられるアルカリの量は発生するヨウ化水素を中和する程度で十分であり、過剰でも差支えなく表 5 のような満足すべき結果を得た。ゆえにアミノトリアゾール共存の場合、アミノトリアゾールの分析の条件によって両者の総和の分析値を得ることができる。

表 5

アセトヒドラジド (mol)	ヨウド (mol)	$1/10 \text{ N-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	%
0.001674	0.002015	6.80	100.05
"	"	6.80	100.05

b. ヨウ化水銀カリを用いる方法 アセトヒドラジドは上記の錯塩を定量的に還元するがアミノトリアゾールは全く反応しない。このようにアセトヒドラジドとアミノトリアゾールとは還元性に相違があるが、この還元力の差を利用して K_2HgI_4 法を使用した。すなわちアセトヒドラジド水溶液 (1 g/100 cc) 1~5 cc をスリ合せフラスコに採りこれにヨウ化水銀カリ溶液 (HgCl_2 2.5 g, KI 7.3 g/100 cc 水) 20 cc を加えさらに 2 N または 4 N の NaOH を加えて放置する。そして遊離してくる Hg を過剰の $\text{I}_2\text{-KI}$ 水溶液 (0.2 Mol/l) に溶解し残ったヨウドをチオ硫酸ソーダで滴定し、アセトヒドラジドを算

出した。この場合下記の如く反応が行なわれるものと推論できる。

反応条件および結果を表 6 に示す。

表 6

アセトヒドラジド (mol)	NaOH	%
0.0007350	2 N—20 cc	94.5
"	2 N—30 cc	95.2
"	4 N—15 cc	96.3
"	" 25 cc	97.6
0.0001469	" 35 cc	99.2
"	" 35 cc	99.2
"	" 35 cc	99.1

反応温度 室温

この場合にカセイソーダの濃度は大きく影響し大きすぎると水銀はヨウドに溶解せず小なれば定量的に還元しない。

アセトヒドラジド 0.0001 mol 位には前述のヨウ化水銀カリ液 20 cc に対して、4 N—カセイソーダ 35 cc 位を用いて定量できた。

c. アゾトメーターを使用するヨード酸化による法

アミノトリアゾール、アセトヒドラジドはヨウドと反応して窒素ガスを発生するがこの窒素を測定してこれよりアミノトリアゾールおよびアセトヒドラジドを定量するアゾトメトリーを行なった。すなわち図 1 のごとき装置を用いた。コルベン C 中に試料溶液およびヨウド溶液を入れてゆるく加熱し発生する窒素ガスを炭酸ガスの気流中に於てカセイカリ上に捕集する。捕集ガスの体積は反応に要した時間から不活性ガスに関する空試験およびカセイカリ液の蒸気圧に対して補正する。アセトヒドラジドの分析結果は表 7 に示すごとくなる。

表 7

アセトヒドラジド (mol)	ヨード (mol)	反応時間	検出 N%
0.0007350	0.002015	2 hr	100.8
"	"	"	100.8

または表 8 のようにアミノトリアゾールもヨード酸化により定量的に窒素を発生するので、ヨウド酸化方法によりアセトヒドラジドとアミノトリアゾールの総和を求めることができる。

表 8

アミノトリアゾール (mol)	ヨウド (mol)	反応時間	検出 N%
0.0004538	0.002015	2 hr	100.1
"	"	"	100.4
"	"	"	100.3
"	"	"	99.4

d. アゾトメーターを使用するヨウ素酸カリ酸化による法 アセトヒドラジドはヨウ素酸カリと次式のごとく反応し窒素を発生する。

アセトヒドラジドと等モルの KIO_3 を H_2SO_4 酸性のもとに反応させる。実験は 0.2 mol $\text{KIO}_3/0.5 \text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 1000 cc の液を用い室温にて反応を行ない表 9 のような結果を得た。

表 9

アセトヒドラジド (mol)	KIO_3	反応時間	検出 N%
0.00077	20 cc	2 hr	99.93
0.00077	"	"	100.02
0.00077	"	"	99.90

e. アゾトメーターを使用するフェリシアンカリ酸化による法 アセトヒドラジドはアルカリ性においても次式のごとく反応し窒素を発生する。

反応は 40°C に加熱下に行なったが表 10 のごとき結果を得、ヨウド法、ヨウ素酸カリ法と共にアセトヒドラジドの分析に十分に使用できることがわかった。

表 10

アセトヒドラジド (mol)	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	K_2CO_3	反応時間	検出 N%
0.000758	1.7 g/20 cc 水	3 mol 溶液	40cc 2 hr	100.80
"	"	"	"	99.90
"	"	"	"	100.20

iv. アセトアミド アセトアミドは上記記載の方法いずれとも反応せず。

2. 混合試料からの分離定量方法

i. アセトヒドラジド、アミノトリアゾールの分離定量法

a. ヨウド法による分析 アミノトリアゾール, アセトヒドラジドはヨウド法により定量できるが, アセトアミドが共存する場合にはわずかながらアセトアミドのホフマン転位が生起するため, 実験結果にばらつきが生じるものと思われる。アセトアミド共存の影響を知るため 2' 型直交配列を用いて分散分析を行なった。アミノトリアゾールのヨウド法による分析結果, およびホフマン転位の生起の要因からみて, 反応時間, アルカリ濃度, アセトアミドの存否を要因とし実験計画は次表のように行ない, 順序はもちろんランダム化した。すなわち試料は 0.01 mol を 100 cc の水にとかしこの 5 cc をとり条件として NaOH は 2N と 4N について, 放置時間は 30 min から 120 min. 数種類をそれぞれ変えて, さらにスルファミン酸 (20 g/100 cc 水) を加え次の表 11 にしめすような計画にしたがって行った。表中 % が分析結果である。

表 11

		A	B	C		D	H	L		O	%
1	T ₁	0	0	1	N ₁	0	0	1	G ₂	1	102.5
2	T ₂	1	0	0	N ₁	0	0	1	G ₁	0	107.0
3	T ₃	0	1	0	N ₁	0	0	1	G ₁	0	107.3
4	T ₄	1	1	1	N ₁	0	0	1	G ₂	1	102.8
5	T ₁	0	0	1	N ₂	1	0	0	G ₁	0	106.7
6	T ₂	1	0	0	N ₂	1	0	0	G ₂	1	102.8
7	T ₃	0	1	0	N ₂	1	0	0	G ₂	1	100.9
8	T ₄	1	1	1	N ₂	1	0	0	G ₁	0	107.0
9	T ₁	0	0	1	N ₃	0	1	0	G ₁	0	107.6
10	T ₂	1	0	0	N ₃	0	1	0	G ₂	1	102.8
11	T ₃	0	1	0	N ₃	0	1	0	G ₂	1	102.1
12	T ₄	1	1	1	N ₃	0	1	0	G ₁	0	107.9
13	T ₁	0	0	1	N ₄	1	1	1	G ₂	1	104.1
14	T ₃	1	0	0	N ₄	1	1	1	G ₁	0	107.6
15	T ₃	0	1	0	N ₄	1	1	1	G ₁	0	107.6
16	T ₄	1	1	1	N ₄	1	1	1	G ₂	1	101.5

時 間	アルカリ	アセトアミド
T ₁ 30 分	N ₁ 2N—5 cc	G ₁ 存
T ₂ 60 分	N ₂ 10 cc	G ₂ 否
T ₃ 90 分	N ₃ 20 cc	
T ₄ 120 分	N ₄ 4N—10 cc	

反応温度 室温

分散分析表を作製し検定を行なったが, 次のような推定結果にみるようにアセトアミドの存否が 99% の信頼

推定結果

アセトアミド	
否	存
平均 102.4	107.3

度をもって分析結果に無視できない影響を与えるという結論に到達した。

この場合各測定値の分散は $\pm 0.7\%$ であった。

b. アゾトメトリーによる方法 上述の結果からヨウド法の別法として前記アセトヒドラジドの項でのべた発生する窒素ガスを測定するアゾトメトリーを使用した。前記図 1 中のバブラー F は共存するアセトアミドはアルカリ性においてアンモニアを発生しさらに炭酸ガスの気流中において炭酸アンモンとなるが, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ をさらに完全に捕集するために H_2SO_4 バブラー中を通すのである。 H_2SO_4 としてはアルコールとの 50% 混液を用いた。表 12 は混合試料中よりアセトヒドラジド, アミノトリアゾールの検出 % であり使用する K_2CO_3 の濃度は 3N 以上の高濃度のものを使用すると, 炭酸ガス導入管口に無機塩が析出してうまくゆかなかった。2N—50~70 cc が最もよい条件である。なおここに参考としてトリアゾール, アセトアミドのヨウド法によるアゾトメトリーの結果を表 13 に記したがこの実験条件では全然窒素ガスの発生をみなかった。

表 12

試料モル数	アミノトリアゾール	0.0004894
	アセトヒドラジド	0.0001815
	トリアゾール	0.0005333
	アセトアミド	0.0008611
ヨウド	0.003022 mol	
2N- K_2CO_3	50~70 cc	
反応時間	2 hr	
N %	100.4, 99.3	

表 13

	試料モル数	ヨウドモル数	2N- K_2CO_3	反応時間	検出 N%
トリアゾール	0.0005333	0.002015	50	2 hr	0
アセトアミド	0.0022840	"	"	"	0

ゆえにこの方法によりアセトアミド, アミノトリアゾール, トリアゾール, アセトヒドラジドの 4 成分の混合物よりアセトヒドラジド, アミノトリアゾールの総和を定量できた。

ii. アセトヒドラジドの分離定量法

a. K_2HgI_4 法 アセトヒドラジドは単独の場合に行なわれたと同様にして表 14 にあるように K_2HgI_4 により 4 者中よりアセトヒドラジドのみを分析し得たが, この場合他成分は全く定量の妨害とはならない。

b. フェリシアン化カリおよびヨウ素酸カリを使用す

表 14

アセトヒドラジド (mol)	他成分 (mol)	%
0.0006893	おのおの 0.0005	99.6
"	"	99.1
0.0001470	"	100.0

アゾトメトリー 前記単独の項でのべた $K_3Fe(CN)_6$ 法および KIO_3 法は、いずれも他成分と反応しないのでアセトヒドラジドの分離定量に使用し得る。しかし KIO_3 法のさいアミノトリアゾールが共存すると遊離してくるヨウ素が反応するおそれがあるので加温せず常温にて行なう必要がある。表 15 は KIO_3 法、表 16 は $K_3Fe(CN)_6$ 法によるそれぞれ混合試料中よりのアセトヒドラジドの分析結果である。

表 15

試料 (mol)	アセトヒドラジド	0.0007701
	アミノトリアゾール	0.0004317
	トリアゾール	0.0005419
	アセトアミド	0.0008611
KIO_3	20 cc	
反応時間	2 hr	
検出 N %	99.77, 100.8, 100.7	

表 16

試料 (mol)	アセトヒドラジド	0.0002688
	アミノトリアゾール	0.0004317
	トリアゾール	0.0005419
	アセトアミド	0.0008611
$K_3Fe(CN)_6$	1.7 g/水 20 cc	
K_2CO_3	3 Mol 溶液 40 cc	
反応時間	3 hr	
検出 N %	99.8, 100.7	

iii. トリアゾールの分離定量法 前記単独試料のさいのべた銀錯塩を使用する銀イオンの電位差滴定はトリ

操 作 法

アゾールと他成分とが等モルの条件下においては一応明瞭な値を得たが、アセトヒドラジド、アミノトリアゾールが過剰となった場合にきりかな電位差の変化を与えない。ゆえに共存する他成分より、トリアゾールを分離するために過剰の $AgNO_3$ をを加えトリアゾールのみを銀塩として沈殿せしめこれを希塩酸に溶解して単離したトリアゾールについて分析を行なった。この場合に共存するアセトヒドラジドが銀イオンを還元して銀鏡を呈し口過を妨げるので、分析せんとする試料をアセチル化しアセトヒドラジドをジアセチルヒドラジンに変えておくと銀溶液を加えても銀メタルえの還元はほとんど妨げられる。アセチル化は無水酢酸を加え水浴上に加熱した。アセチル化された試料溶液はアンモニアによって中和し銀溶液を加えて、トリアゾール銀塩として分離し希塩酸に溶解してトリアゾールとして単離し、トリアゾール単独に用いられた方法によって分析する。操作法を図示すれば下記のごとくなる。中和は pH メーターを使用し滴定はマイクロビュレットを用いた。図 4 にみるようにアセトヒドラジド 5 : トリアゾール 1 mol のような苛酷な

図 4 混合試料中よりのトリアゾール分析

条件においても 98.6, 102.8, 97.5% の検出力をもって分離定量し得た。

IV. 結 論

以上のべたようにアミノトリアゾール、アセトヒドラジド、トリアゾール共に種々の分析法があるが実際に分析に使用するのは混合試料の場合が多い。混合試料の場合アミノトリアゾールはヨウ素法により、アセトヒドラジドはヨウ素酸カリ酸化によるアゾトメトリーにより、トリアゾールは銀塩を作り生成する水素イオンの滴定による方法を用いるのが分析操作上も難点が少なく一番良好な方法であるので以後主にこれらの分析法を用いて反応の追せきを行なう。

(なお本研究は昭和33年4月日本化学会第11年会において発表したものである。)

文 献

- 1) J. W. Fisher, *J. Appl. Chem.* **4** 212 (1954)
- 2) R. Stolla, *J. Pr. Chem.* **66** [2] 332 (1902)
舟久保英一, 有機化合物確認法・下巻 441 養賢堂
L. F. Audrieth, *The Chemistry of Hydrazine*
p. 160 (1951) John Wiley & Sons, INC., New York
- 3) Büchi, J. Pharm, *Acta Helv.* **6** 1~54 (1931)
- 4) S. Siggia, (桑田勉訳), 官能基による有機分析
p. 120 (1957) 丸善
- 5) H. Mckermis, Jr., J. H. Weatherby, E. P. Dellis, *Anal. Chem.* **30** 499 (1958)
- 6) T. Ray, *Z. Anorg. Chem.* **76** 380 (1912), Dermbach, *I. E. C., Anal. Ed.* **14** 58 (1942)
- 7) O. Silberrad, *J. Chem. Soc.* **78** 1187 (1900)
- 8) S. Siggia, (桑田勉訳), 官能基による有機分析
p. 83, 130 (1957) 丸善